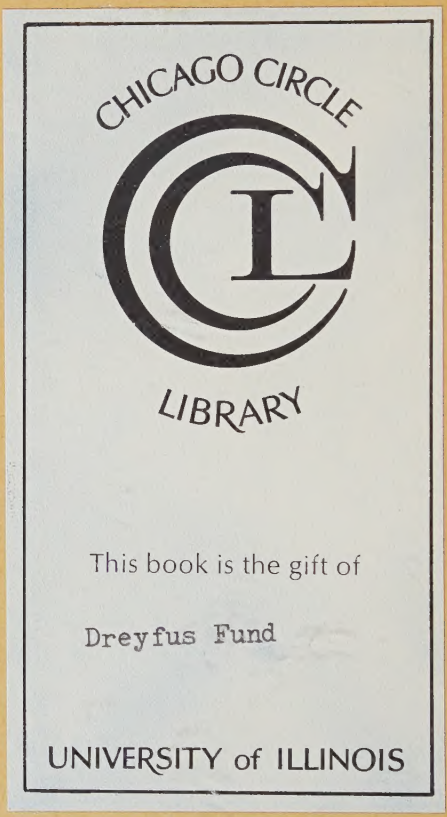
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



ANNALES
DE CHIMIE

QD
1
A716
Ser. 12
v. 2
1947
PER

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET P. LEBEAU

TOME 2
— 1947 —

MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e^

Reprinted with the permission of the original publishers
JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue
New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited
Berkeley Square House
London, W. 1.

First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 2

	Pages
Titre du volume	1
Contribution à l'étude de la structure électronique des molécules organiques. Etude particulière des hydrocarbures cancérigènes, par Mme Alberte Pullman	5
Théorie de l'hydrolyse des sels de bases faibles, par Henri Guiter.	72
Contribution à l'étude de certains acides α-cétoniques aliphatiques et de leur comportement vis-à-vis du cyanure de benzyle : description et propriétés de quelques semi-nitriles acides alcools de la série malique et de leurs dérivés, par Jean Schreiber	84
Réduction des minerais de zinc à l'aide de carbure de calcium, par Mlle Marie-Louise Jungfleisch	129
Azéotropes binaires orthobares, par Maurice Lecat	158
Contribution à l'étude des hétéropolyacides tungstiques. VIII. — Sur les phosphotungstates, par Pierre Souchay.	203
Contribution à l'étude des hétéropolyacides tungstiques. IX. — Conductimétrie des silicotungstates de bases organiques, par Pierre Souchay.	224
Relations entre la structure, la réactivité chimique et l'activité thérapeutique de quelques azoïques dérivés du benzène, par Mlle Viviane Hamon	233
Réductions condensatrices, par Charles Glacet	293
Recherches sur le sulfure de magnésium, par Kjell Nielsen	354
Concentration d'énergie solaire pour la réalisation de très hautes températures, par Félix Trombe, Marc Foex et Charlotte Henry la Blanchetais	385
Solvatation et gonflement des polymères cellulosiques, par P. Clément	420
Contribution à la connaissance des acides tungstiques, par Guy Biehler	489
Etude comparée de l'oxydation par voie humide des hydroxydes nickeleux, cobalteux, manganeux et ferreux, par J. Besson	527
Contribution à la cinétique chimique des systèmes hétérogènes, par Mme Dora Peschanski	599
Sur les dépôts d'oxyde dans l'obtention des métaux par électrolyse, par Albert Nicol	670
Contribution à la synthèse et à l'étude des mésodiphénylanthracènes, par André Allais	739
Contribution à l'étude de la co-distillation. Application au dosage des polyols et de la nicotine, par Mme G. Libmann-Métayer	790
Dianthryle-α et hydrocarbures polycycliques dérivés, par Georges Sauvage	844

Le Gérant : G. Masson.

Dépôt légal : 1948, 1er trimestre, n° d'ordre 557, Masson et Cie, éditeurs, Paris. Barnéoud frères et Cie, imprimeurs (31.0566), Laval, n° 814. — 1-1948.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/annales-de-chimie-science-des-materiaux_1947_2_series-12

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES ORGANIQUES. ÉTUDE PARTICULIÈRE DES HYDROCARBURES CANCÉRIGÈNES

Par Mme Alberte PULLMAN

INTRODUCTION

Le présent travail a été entrepris en vue de rechercher s'il existait une relation entre le pouvoir cancérigène des hydrocarbures aromatiques condensés et leur structure électronique, et de préciser le cas échéant la nature et la forme d'une telle relation.

Une première tentative dans cette direction avait été faite par Otto Schmidt en Allemagne de 1938 à 1941 (1). Cet auteur fut le premier à émettre l'hypothèse que les électrons π pourraient être à l'origine du pouvoir cancérigène des hydrocarbures polycycliques.

Rappelons que dans un hydrocarbure aromatique on distingue deux sortes d'électrons de valence : les électrons A ou σ qui forment les simples liaisons C — C ou C — H et les électrons B ou π plus lâchement liés, qui n'interviennent pas dans les simples liaisons. Chaque atome de carbone possède un électron π.

L'armature de la molécule étant formée par les liaisons σ, les réactions chimiques qui ne brisent pas cette armature font intervenir les électrons π encore libres : il y aura une relation entre la réactivité chimique et ces électrons.

Afin de justifier théoriquement son hypothèse, Otto Schmidt établit d'abord une théorie ondulatoire très élémentaire du benzène qui le conduisit à trouver que les 6 électrons π constituaient un groupe isolé, en forme d'amas annulaire intérieur à l'hexagone benzénique. Retrouvant de même pour le naphtalène un groupe analogue de 10 électrons π et, renonçant à effectuer des calculs rigoureux pour

les hydrocarbures plus compliqués, il considère ces derniers comme formés de cycles benzéniques et naphtaléniques reliés entre eux par des groupes de 2 électrons π. Ce sont ces groupes de 2 électrons π qu'il rend responsables des propriétés cancérigènes, en imaginant qu'ils agissent sur une molécule de la cellule vivante comme catalyseurs d'un transfert d'énergie. Grâce à son procédé de découpage des hydrocarbures en groupes de 2,6 et 10 électrons, Schmidt localise, chaque fois qu'il le peut, les groupes de deux sur les carbones méso du groupement anthracénique, et, admettant qu'une substitution au voisinage de ces points y diminue en général l'espace occupé par les électrons π, donc y accroît la densité électronique, en conclut qu'un hydrocarbure sera d'autant plus cancérigène qu'il sera plus substitué en ces points.

Cette théorie nous a paru présenter un inconvénient essentiel qui réside dans le manque de finesse de la méthode employée pour l'étude de la répartition des électrons π : il n'est pas évident que l'on puisse représenter les propriétés d'un hydrocarbure polycyclique par la somme des propriétés des différentes parties obtenues dans le découpage de la molécule en noyaux benzéniques et naphtaléniques. Dans de nombreux cas, d'ailleurs, le découpage peut se faire de plusieurs façons différentes conduisant évidemment à localiser les groupes de 2 électrons π en différents endroits de la molécule suivant le choix que l'on adopte.

Il y a d'autre part de nombreuses difficultés à donner comme le fait Schmidt une importance primordiale aux sommets méso-anthracéniques ; c'est ainsi par exemple que sa théorie ne peut distinguer entre le 1-2-5-6 dibenzanthracène très cancérigène, et le 1-2-7-8 dibenzanthracène qui l'est très peu, puisque le découpage est le même dans les deux cas.

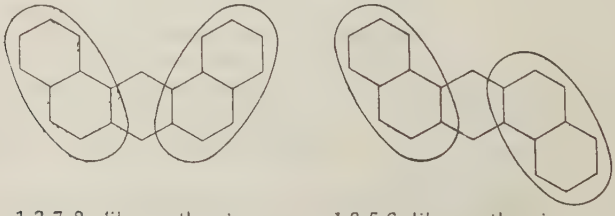


Fig. 1.

Citons également le fait que sa méthode conduit Schmidt à admettre une région analogue à la région méso sur l'axe de symétrie de la molécule de dibenzofluorène, affirmation qui ne résiste pas à un examen sérieux.

Une étude précise de la répartition électronique dans les hydrocarbures cancérigènes nous montrera d'ailleurs ultérieurement qu'il est impossible d'établir une relation entre la région méso-anthracénique et le pouvoir cancérigène de ces molécules.

Par ailleurs, un grave défaut de la théorie de Schmidt réside dans sa façon très imprécise d'introduire l'effet des substituants, et dans le fait de localiser essentiellement cet effet aux environs immédiats du carbone substitué, alors que l'étude, même qualitative, des composés substitués indique que cet effet se fait sentir fortement en divers points de la périphérie moléculaire. Etant donné que la majorité des carbures cancérigènes consiste en molécules substituées, et que la fixation ou même un simple changement de position d'un substituant peut avoir une influence décisive sur le pouvoir cancérigène, on conçoit aisément que Schmidt n'ait pu dégager aucune relation précise entre la structure électronique de ces molécules et leur activité physiopathologique. Un fait aussi fondamental que la différence entre les 7-8 benzacridines, généralement actives, et les 5-6 benzacridines généralement inactives reste par exemple inexplicable dans sa théorie. De plus, dans un même groupe de corps, sa méthode ne permet pas une distinction entre les différents degrés d'activité.

Aucune relation quantitative n'ayant finalement pu être établie par Otto Schmidt nous avons repris entièrement l'étude des hydrocarbures cancérigènes en ne conservant des idées du savant allemand que *l'hypothèse fondamentale qu'il pourrait exister une relation entre les électrons π d'une molécule aromatique et son pouvoir cancérigène, relation dont la forme et la nature restaient à déterminer*, ceci sans préjuger en rien de la nature du mécanisme intime du phénomène de la cancérisation.

Afin de mener à bien cette étude il était nécessaire d'avoir une méthode suffisamment précise permettant le calcul de la répartition des électrons π dans les molécules aromatiques non substituées, puis d'introduire dans le cadre de cette méthode l'influence des substituants de façon quantitative.

C'est ainsi que, utilisant les travaux de Slater (2), Pauling (3) et Svartholm (4), nous avons d'abord, en collaboration avec M. Daudel, établi la méthode des « diagrammes moléculaires », qui s'applique à tous les hydrocarbures non saturés et, abstraction faite de toute application aux corps cancérigènes, permet l'étude précise des molécules et l'interprétation de nombreuses propriétés chimiques.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude approfondie de la structure électronique des hydrocarbures à 1, 2, 3, 4 cycles condensés en relation avec leur réactivité chimique ; nous avons également pu étudier un certain nombre de systèmes conjugués.

Nous avons ensuite pu établir un procédé de calcul de l'influence

des substituants et des hétéroatomes sur la répartition des charges, procédé qui rend compte en particulier de l'effet orientateur de ces substituants.

Enfin, appliquant les méthodes précédentes à l'étude systématique des hydrocarbures cancérigènes, nous avons pu mettre en évidence l'existence dans ces molécules d'une région particulière caractérisée par une très forte charge électronique. Nous avons de plus déterminé une relation quantitative entre la grandeur de cette charge et l'intensité du pouvoir cancérigène, lequel n'apparaît que quand la charge dépasse une valeur-seuil fixe. L'existence de substances inhibitrices de l'action cancérigène a trouvé parfaitement sa place dans le cadre de cette théorie.

C'est l'ensemble de ces recherches que nous nous proposons d'exposer dans ce qui suit.

CHAPITRE PREMIER

LA MÉTHODE DES DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES

Le principe de la méthode

Comme nous l'avons déjà signalé, l'armature d'un hydrocarbure aromatique étant fixée par les simples liaisons C — C, il reste pour chaque atome de carbone un électron π de valence. Pour satisfaire à la tétravalence du carbone on peut alors écrire différentes formules possibles à l'aide soit de doubles liaisons entre 2 carbones adjacents (liaisons dites « effectives »), soit de liaisons entre carbones non adjacents dites « ineffectives ».

On appelle formules kékuléennes ou inexcitées les formules ne possédant que des liaisons effectives, formules mono di tri excitées, etc.., celles qui possèdent 1, 2, 3, etc..., liaisons ineffectives. A chacune de ces formules correspond une certaine répartition des électrons π, mais il est bien connu qu'aucune formule ne représente en fait de manière satisfaisante une molécule organique. Chaque formule ne traduit en réalité qu'un état fictif de la molécule et la véritable répartition des électrons π sera intermédiaire entre les distributions données par ces différentes formules; de ce fait, elle ne sera elle-même représentable par aucune formule habituelle de la chimie organique. Nous allons voir que la mécanique ondulatoire permet de la représenter par une certaine fonction d'onde.

Slater (2) fait correspondre à chacune des n formules fictives possibles de la molécule considérée une fonction d'onde φ_P et admet

que la fonction d'onde totale Ψ_i, correspondant à la répartition électronique réelle dans un état énergétique W_i, est représentable par une combinaison linéaire des φ_P :

$$\Psi_i = \sum_P S_{iP}\varphi_P. \tag{1}$$

Le carré du coefficient de chaque φ_P donnera alors l'importance de la formule fictive P dans la représentation vraie de la molécule.

En écrivant alors l'équation de Schrödinger à laquelle doit satisfaire le Ψ_i donné par l'expression (1) on obtient un système d'équations linéaires homogènes en les S_{iP}, de la forme :

$$\sum_P S_{iP}[H_{QP} - W_i d_{QP}] = 0 \tag{2}$$

où :

$$H_{QP} = \int \varphi_Q^* H \varphi_P d\tau \qquad d_{QP} = \int \varphi_Q^* \varphi_I d\tau.$$

Afin que ce système ait des solutions non nulles, il faut annuler le déterminant de ses coefficients ce qui donne l'équation séculaire :

$$| H_{QP} - W_i d_{QP} | = 0. \tag{3}$$

Les solutions de cette équation fournissent les valeurs de W_i, c'est-à-dire les différents niveaux énergétiques possibles de la molécule. Pour chaque valeur de W_i on peut alors déterminer les S_{iP} en fonction de l'un d'eux pris pour unité.

En fait il n'est pas nécessaire de calculer explicitement les φ_P ; Pauling (3) a en effet montré que chaque élément Δ_{QP} du déterminant (3) pouvait s'obtenir par simple superposition des formules Q et P à l'aide de l'expression :

$$\Delta_{QP} = \frac{1}{2N}(aX + b\alpha) \tag{4}$$

où 2N est le nombre d'électrons π de la molécule; $X = Q - W_i$; Q étant une intégrale coulombienne, et α une intégrale d'échange représentant l'énergie d'échange de 2 électrons adjacents.

La superposition des formules Q et P donne une figure constituée par un certain nombre i d'îlots c'est-à-dire de polygones fermés formés par les liaisons. Les coefficients a et b sont alors les suivants :

$$a = 2^i \qquad b = 2^i(f_1 - 1/2 f_2) \tag{5}$$

où f_1 = nombre de paires d'électrons voisins sur les îlots,
f_2 = » » » » entre les îlots.

Nous donnons ci-après les diagrammes de superposition que l'on obtient dans le cas du benzène et les éléments Δ_{QP} correspondants.

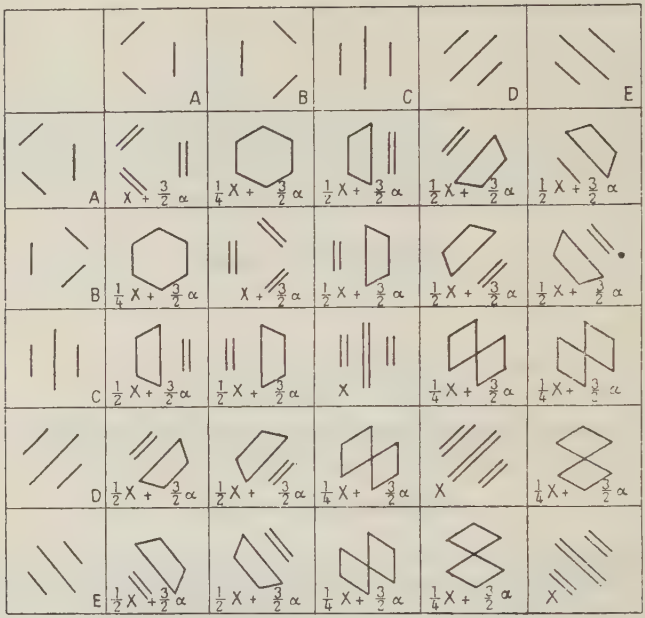


Fig. 2.

Cette méthode permet donc d'obtenir les poids des différentes formules. Afin de pouvoir établir l'image de la répartition réelle des électrons π dans la molécule il faut avoir en plus une représentation de la distribution électronique correspondant à chaque formule de base.

Les diagrammes de Svartholm

Nous avons utilisé ici l'idée suivante émise en 1941 par Svartholm (4) : considérant que dans une molécule aromatique une liaison effective est constituée par 2 électrons π couplés, cet auteur admet que ces 2 électrons se trouvent sur le corps de la liaison entre les 2 sommets carbonés. Une liaison ineffective, correspondant au contraire à 2 électrons π peu couplés (on considère en effet comme négligeable l'intégrale d'échange de 2 électrons non adjacents), il admet que ces électrons sont localisés chacun au voisinage d'un des sommets carbonés joints par la liaison ineffective.

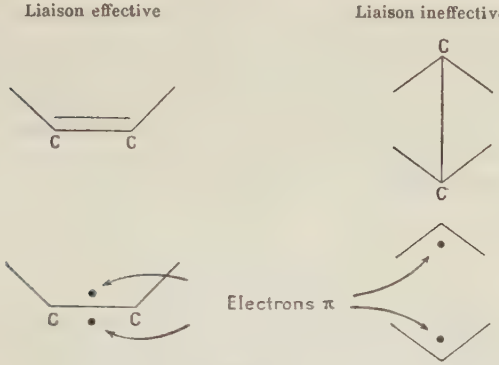


Fig. 3.

Si l'on divise alors une molécule aromatique en *zones de liaison* (correspondant aux régions où se localisent les électrons π des liaisons effectives) et en *zones de sommets* (correspondant aux régions où se localisent les électrons π des liaisons ineffectives) on peut faire correspondre à une formule donnée une répartition électronique déterminée.

C'est ainsi que la formule :

Fig. 4.

sera représentée dans les notations de Svartholm par :

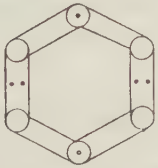


Fig. 5.

ce que l'on peut encore noter en indiquant dans chaque zone le nombre d'électrons π qui s'y trouvent :

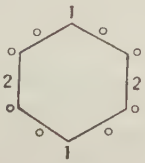


Fig. 6.

Ce procédé ingénieux permet donc d'obtenir pour chaque formule fondamentale la répartition électronique cherchée.

De plus admettant qu'on peut en première approximation attribuer le même poids à toutes les formules d'un même degré d'excitation, Svartholm les superpose toutes sur un même diagramme, et se contente de ces diagrammes relatifs pour interpréter par exemple les différences de réactivité chimique des différents points d'une molécule.

La construction des diagrammes moléculaires

Les diagrammes de Svartholm ne donnent pas les valeurs vraies des charges électroniques aux sommets et sur les liaisons, mais des valeurs qui leur sont plus ou moins proportionnelles, ne permettant pas par conséquent la comparaison de 2 molécules différentes.

En fait, les nombres indiqués aux sommets et sur les liaisons dans le diagramme d'une classe de formules sont respectivement :

a) les nombres de formules possédant une liaison ineffective partant du sommet considéré ;

b) le double des nombres de formules possédant une liaison effective sur la liaison considérée.

Afin d'obtenir les valeurs vraies des charges dans chaque zone, nous avons proposé un procédé utilisant l'ensemble des considérations précédentes (5) :

Soit N_{nk} le nombre de formules n excitées qui possèdent une liaison ineffective aboutissant au sommet k d'une molécule aromatique, soit Z_n le poids global des p_n formules n excitées et soit ν le nombre d'électrons π de la molécule. N_{nk} correspond au diagramme de superposition des p_n formules n excitées c'est-à-dire à $p_n\nu$ électrons ; le nombre correspondant dans le $n^{\text{ième}}$ diagramme ramené à ν électrons sera donc $\frac{N_{nk}}{p_n}$.

La charge électronique Q_{sk} dans la zone du sommet k sera :

$$Q_{sk} = e \sum_n \frac{N_{nk}}{p_n} Z_n$$

(où e est la charge élémentaire).

De même, si $M_{nk'}$ est le nombre de formules n excitées possédant une même liaison effective, la charge existant dans la zone de liaison correspondante sera :

$$Q_{lk'} = 2e \sum_n \frac{M_{nk'}}{p_n} Z_n.$$

Précisons ces notions sur l'exemple simple du benzène : on peut

écrire pour cette molécule 5 formules dites « canoniques » (les formules non canoniques sont des formules à liaisons croisées dont Rumer (6) a démontré qu'il était inutile de tenir compte puisque leurs fonctions d'onde peuvent s'exprimer linéairement à partir des fonctions d'ondes des formules canoniques).

Fig. 7.

A chacune de ces 5 formules correspond un diagramme électronique :

Fig. 8.

En rassemblant, sur un même diagramme, les formules kékuléennes d'une part, les mono excitées d'autre part, et en les ramenant chacune à 6 électrons on obtient les valeurs des $\frac{N_{nk}}{p_n}$ et des $\frac{M_{nk'}}{p_n}$:

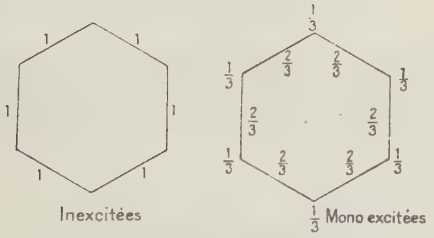


Fig. 9.

Par la méthode décrite plus haut, on trouve pour la fonction d'onde totale de la molécule benzénique l'expression :

$$\Psi = \varphi_1 + \varphi_2 + 0{,}43411\,(\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5).$$

Le poids global des formules kékuléennes est donc :

$$\frac{2}{2 + 3\,(0{,}43411)^2} = 0{,}78.$$

Celui des mono excitées sera :

$$\frac{3(0{,}4341)^2}{2+3(0{,}4341)^2} = 0{,}22$$

soit respectivement 78 o/o et 22 o/o.

Les diagrammes des charges provenant des deux catégories de formules seront alors :

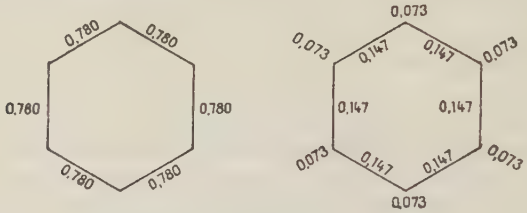


Fig. 10.

et leur superposition donne la répartition finale des charges en unités électroniques dans la molécule de benzène :

Fig. 11.

Nous verrons ultérieurement qu'un système de notations convenables permet de transformer cette figure en un diagramme d'aspect plus évocateur que nous avons appelé « diagramme moléculaire ».

*
* *

On voit donc finalement, d'après l'ensemble des considérations précédentes, que, pour obtenir la répartition des charges électroniques dans une molécule aromatique, il est nécessaire, d'une part, de calculer les poids de ses différentes classes de formules, et d'autre part de construire les diagrammes de Svartholm donnant les N_{nk} et les $M_{nk'}$.

L'exemple du benzène que nous venons de donner est exceptionnellement simple, mais dès que la molécule se complique, le nombre des formules augmente dans d'énormes proportions, rendant de plus en plus difficile l'application de la méthode ; c'est pourquoi nous avons dû établir différents procédés de calcul que nous exposons ci-après.

Le calcul du nombre de formules de chaque degré d'excitation possédant une liaison donnée

Dans le cas des chaînes polycycliques linéaires ou des chaînes angulaires à un seul noyau phénanthrénoïde, les $M_{ok'}$ et les N_{1k} peuvent être obtenus par le procédé simple suivant (7) :

Première méthode. — a) *Formules kékuléennes.* — Il s'agit d'obtenir dans ce cas les nombres de formules possédant une liaison effective donnée k' : ce sont les $M_{ok'}$.

Traitons d'abord le cas d'une *chaîne aromatique linéaire* constituée par N noyaux benzéniques accolés. Une telle molécule comprend deux sortes d'atomes de carbone : les carbones mononucléaires, que nous appellerons A, et les carbones dinucléaires que nous appellerons B :

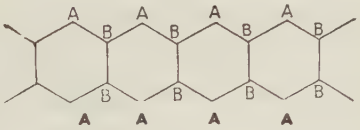


Fig. 12.

Il y a alors deux types possibles de liaisons effectives : les liaisons AB et les liaisons BB (1).

On voit immédiatement que pour un seul noyau benzénique, on peut écrire 2 formules inexcitées, pour 2 noyaux accolés on peut en écrire 3, pour N noyaux on peut en écrire N + 1 :

Fig. 13*a*.

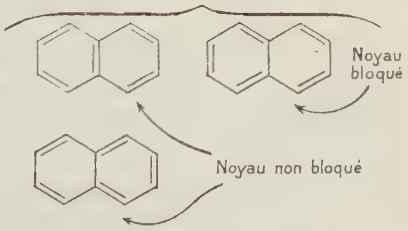


Fig. 13*b*.

Convenons de plus de dire qu'un noyau est « bloqué » quand il ne lui correspond qu'une formule possible.

---

(1) Les liaisons AA n'existent qu'en bout de chaîne et se comportent soit comme liaisons BB (quand elles sont parallèles aux liaisons BB), soit comme liaisons AB (quand elles sont parallèles aux liaisons AB).

On voit alors :

1° qu'une liaison du type AB bloque tous les noyaux du côté de B ainsi que le noyau dont elle fait partie ; elle laisse libres tous les autres ; s'il y a x noyaux libres le nombre de formules possibles possédant la liaison AB est :

$$x + 1 ;$$

2° une liaison du type BB bloque tous les noyaux de la chaîne, donc correspond à une seule formule.

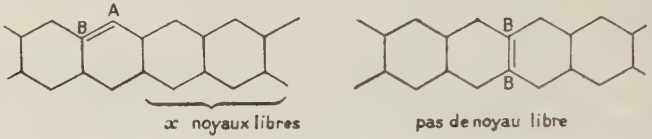


Fig. 14.

Etendons ce mode de raisonnement au *cas des chaînes aromatiques angulaires possédant un noyau phénanthrénoïde.*

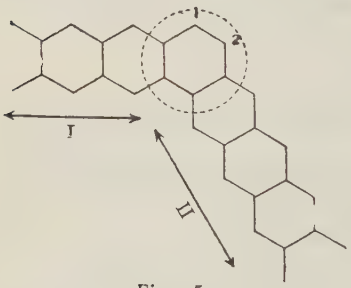


Fig. 15.

On distingue dans la molécule les régions I et II (qui sont des chaînes linéaires) de part et d'autre du noyau phénanthrénoïde, et ce noyau lui-même. Ce noyau peut présenter deux dispositions, soit qu'il possède une liaison en 1-2, soit qu'il n'en possède pas ; dans le premier cas la molécule possède $P_I P_{II}$ formules où P_I est le nombre de formules correspondant à la partie I et P_{II} est le nombre de formules correspondant à la partie II ; dans le second cas, la seule disposition possible est la suivante (constituée uniquement de liaisons AB).

Par conséquent, pour une liaison AB on aura :

$$1 + P_I P_{II}$$

formules possibles ; pour une liaison BB on en aura :

$$P_I P_{II}.$$

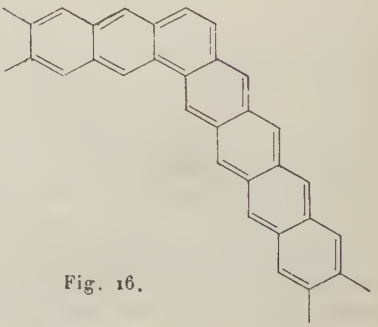


Fig. 16.

b) *Formules mono excitées.* — Remarquons d'abord que si l'on a numéroté les carbones 1, 2, 3, 4... en tournant toujours dans le même sens autour de la molécule, une liaison ineffective ne peut s'établir qu'entre un carbone pair et un carbone impair, sinon elle ferait partie d'une formule non canonique.

Voyons alors le *cas des chaînes linéaires :*

On voit immédiatement qu'une liaison ineffective AA bloque tous les noyaux qu'elle traverse y compris ceux qui portent ses extrémités ; les autres noyaux sont libres. Si x et y sont les nombres de noyaux libres de part et d'autre, le nombre de formules possédant la liaison AA sera :

$$(x+1)\,(y+1).$$

Une liaison ineffective AB bloque tous les noyaux qu'elle traverse y compris ceux qui portent ses extrémités, mais également tous les noyaux situés au delà de B. Les noyaux situés en deçà de A sont libres ; s'il y en a x le nombre cherché sera :

$$x+1.$$

Enfin une liaison ineffective BB bloque toute la chaîne et n'engendre donc qu'une formule.

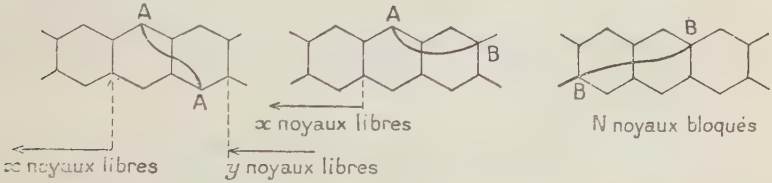


Fig. 17.

Dans le cas d'une *chaîne possédant un noyau phénanthrénoïde* il y a trois sortes de cas :

1° La liaison est tout entière dans la partie I ou II : les formules possédant la liaison 1-2 sont alors $P_I P_{II}$; celles possédant au contraire les liaisons 1-6 et 2-3 sont au nombre de $x+1$ si la liaison ineffective considérée laisse x noyaux libres dans la partie où elle se trouve.

$$\text{Au total : } x+1+P_I P_{II}.$$

2° La liaison part d'un des sommets 1 ou 2 : celles issues de 1 et aboutissant dans I, bloquent II et se comportent normalement dans I ; c'est l'inverse évidemment pour celles issues de 2 et aboutissant dans II. Les autres liaisons issues de ces sommets se comportent normalement.

3° La liaison va d'une partie à l'autre : elle se comporte comme dans le cas d'une chaîne linéaire, toute la partie traversée étant bloquée y compris le noyau phénanthrénoïde.

L'ensemble de ces règles simples permet d'obtenir les N_{1k}, en additionnant pour chaque sommet k les nombres obtenus pour chaque liaison ineffective issue de ce sommet.

On peut évidemment étendre ce procédé à chaque cas particulier et à chaque classe de formules. Il est cependant plus pratique pour les autres cas d'employer un procédé plus général (8) qui est une application directe d'une systématique employée par Wheland (9).

2e Méthode. — Rappelons que le principe de la méthode est le suivant : on numérote les carbones de la molécule 1, 2, 3... 2N dans l'ordre où on les rencontre en tournant de gauche à droite par exemple ; et l'on associe à la molécule un polynôme de la forme :

$$k_0 + k_1 z + k_2 z^2 + \ldots\ldots + k_n z^n$$

dans lequel k_i est le nombre de formules de la classe i — excitée, et où z est un paramètre quelconque.

Le polynôme correspondant à une liaison entre le carbone 1 et le carbone $2j$ est égal au produit des polynômes correspondant aux deux fractions de la molécule qui subsistent après suppression de la liaison $1 - 2j$, ceci à un facteur 1 ou z près, suivant que la liaison $1 - 2j$ est effective ou ineffective.

Les polynômes-fractions se calculent à l'aide des règles suivantes :

1° Le polynôme associé à une chaîne *non cyclique* à $2n$ carbones est donné par la formule de récurrence :

$$C_n = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{n!\,(n-1)!}{j!\,(j+1)!\,(n-j)!\,(n-j+1)!}\, Z_j$$

avec :

$$C_0 = C_1 = 1.$$

2° Le polynôme associé à une chaîne *cyclique* à $2n$ carbones est donné par :

$$R_n = C_n + (1 - z)C_{n-1}.$$

3° Si une formule A contient une liaison de plus qu'une formule B, et si cette liaison, y compris ses sommets extrêmes, divise A en deux parties C et D, on a pour les polynômes correspondants :

$$A = B + (1 - z)C \times D.$$

4° Le polynôme $D_{p,q}$ associé à deux chaînes non cycliques contenant respectivement p et q atomes de carbone est donné par la formule :

$$D_{p,q} = \sum_{k=0}^{\frac{p+q-|p-q|}{2}} (z-1)^k C_{\frac{p+q}{2}}.$$

Nous ajouterons à ces règles les deux suivantes :

1° La suppression d'une liaison $1 - 2j$ implique également suppression de toute liaison qu'elle traverse ; par exemple les deux fractions subsistant après suppression de la liaison ineffective dans la formule (*a*) ci-après sont celles indiquées par (*b*) :

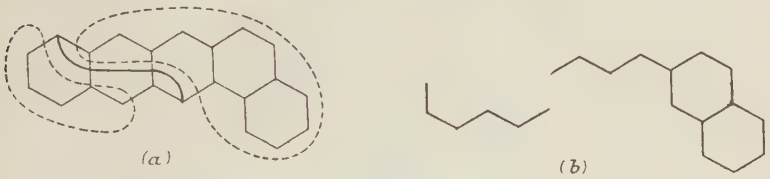


Fig. 18.

2° Le polynôme correspondant à l'ensemble constitué par une chaîne non cyclique de p carbones et une chaîne cyclique de q carbones est égal au polynôme représentant l'ensemble des deux chaînes reliées entre elles par une liaison fictive, augmenté du produit par $(x - 1)$ du polynôme associé à l'ensemble des deux chaînes précédentes auxquelles on a enlevé le sommet sur lequel aboutissait la liaison fictive ; par exemple :

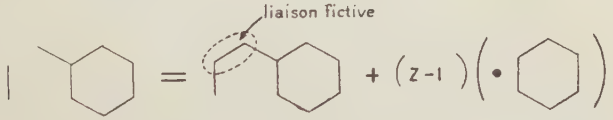


Fig. 19.

La même règle est valable pour l'ensemble de deux chaînes cycliques à p et q électrons respectivement.

Soit à calculer par exemple le polynôme correspondant à la liaison ineffective AB du benzanthracène.

On a :

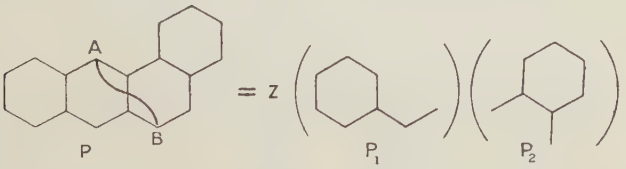


Fig. 20.

$$P = xP_1P_2$$

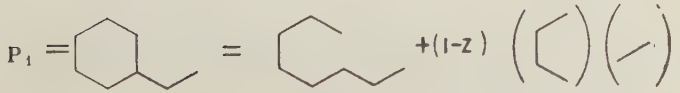


Fig. 21.

$$P_1 = C_4 + (1 - z)C_2C_1$$

et :

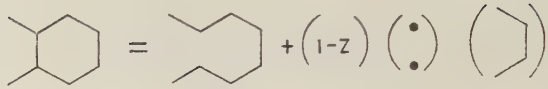
$P_2 =$  $= C_4 + (1 - z)D_{11}C_2.$

Fig. 22.

Or :

$$C_1 = 1$$
$$C_2 = 1 + z$$
$$C_4 = 1 + 6z + 6z^2 + z^3$$
$$D_{1,1} = z$$

d'où l'on tire :

$$P_1 = 2 + 6z + 5z^2 + z^3$$
$$P_2 = 1 + 7z + 6z^2$$

Au total :

$$P = z(2 + 20z + 59z^2 + 72z^3 + 37z^4 + 6z^5)$$
$$P = 2z + 20z^2 + 59z^3 + 72z^4 + 37z^5 + 6z^6$$

Il y a donc 2 formules mono excitées possédant la liaison AB.
20 » di excitées » »
59 » tri excitées » »
etc...

En fait, comme nous le verrons plus loin, il est rare que plus de trois classes de formules soient importantes pour une molécule donnée. Supposons alors, comme c'est le cas pour les molécules aromatiques simples, que seules importent les formules inexcitées, mono et di excitées ; et soient :

$$a_0,\ a_1,\ a_2\ ;\qquad b_0,\ b_1,\ b_2\ ;$$

respectivement, les trois premiers coefficients des deux polynômes-fractions ; si la liaison $1 - 2j$ considérée est *effective*, les nombres cherchés sont respectivement pour les classes inexcitées, mono et di excitées :

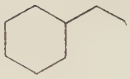
$$a_0b_0\ ;\qquad a_0b_1 + a_1b_0\ ;\qquad a_0b_2 + a_2b_0 + a_1b_1\ ;$$

si la liaison $1 - 2j$ est ineffective, les nombres cherchés sont, pour les classes mono et di excitées :

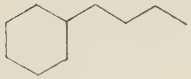
$$a_0b_0 \qquad \text{et} \qquad a_0b_1 + a_1b_0.$$

Ce procédé présente l'avantage d'être général et systématique ; d'autre part, les mêmes fractions se retrouvent fréquemment dans les calculs concernant des molécules différentes. C'est pourquoi nous donnons ci-après les polynômes représentant les fractions dont on se sert constamment pour le calcul des molécules polycycliques (les termes sont calculés jusqu'à z^4).

$2 + 6\varepsilon + 5\varepsilon^2 + \varepsilon^3$ 1



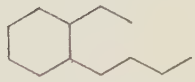
$2 + 11\varepsilon + 19\varepsilon^2 + 9\varepsilon^3 + \varepsilon^4$ 2



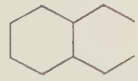
$1 + 7\varepsilon + 6\varepsilon^2$ 3

$1 + 12\varepsilon + 20\varepsilon^2 + 8\varepsilon^3 + \varepsilon^4$ 4

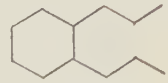
$2 + 16\varepsilon + 52\varepsilon^2 + 49\varepsilon^3 + 12\varepsilon^4$ 5



$2 + 10\varepsilon + 20\varepsilon^2 + 10\varepsilon^2$ 6



$1 + 19\varepsilon + 50\varepsilon_2 + 47\varepsilon^3 + 15\varepsilon^4$ 7

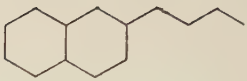


$2 + 23\varepsilon + 114\varepsilon^2 + 173\varepsilon^3 + 96\varepsilon^4$ 8

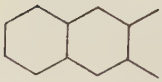
$3 + 22\varepsilon + 51\varepsilon^2 + 43\varepsilon^3 + 12\varepsilon^4$ 9

$1 + 29\varepsilon + 121\varepsilon^2 + 171\varepsilon^3 + 89\varepsilon^4$ 10

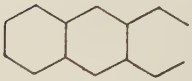
Fig. 23.

11 

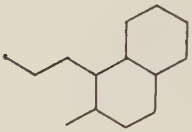
$3 + 31z + 116z^2 + 168z^3 + 92z^4$

12 

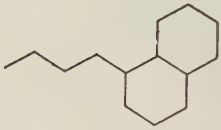
$1 + 20z + 56z^2 + 46z^3 + 9z^4$

13 

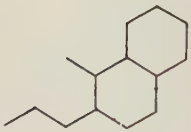
$3 + 29z + 164z^2 + 173z^3 + 95z^4$

14 

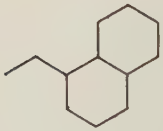
$2 + 27z + 122z^2 + 171z^3 + 88z^4$

15 

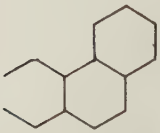
$3 + 33z + 112z^2 + 168z^3 + 96z^4$

16 

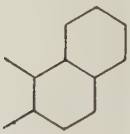
$2 + 28z + 119z^2 + 173z^3 + 90z^4$

17 

$3 + 23z + 49z^2 + 43z^3 + 14z^4$

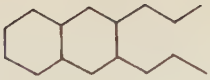
18 

$3 + 31z + 110z^2 + 173z^3 + 99z^4$

19 

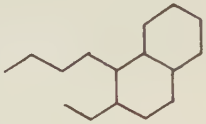
$2 + 18z + 56z^2 + 48z^3 + 8z^4$

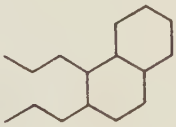
Fig. 23 (*suite*).

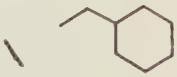
$1 + 41z + 232z^2 + 498z^3 + 460z^4$ 20 

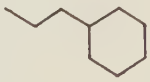
$3 + 39z + 225z^2 + 507z^3 + 464z^4$ 21

$1 + 39z + 232z^2 + 505z^3 + 458z^4$ 22

$3 + 43z + 217z^2 + 508z^3 + 470z^4$ 23 

$2 + 40z + 233z^2 + 494z^3 + 461z^4$ 24 

$2 + 6z + 16z^2 + 16z^3 + 2z^4$ 25 

$7z + 20z^2 + 13z^3 + 2z^4$ 26 

$5z + 8z^2 + z^3$ 27

$1 + 7z + 17z^2 + 15z^3 + 2z^4$ 28

$9z + 48z^2 + 58z^3 + 16z^4$ 29

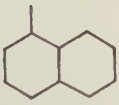
$10z + 46z^2 + 58z^3 + 18z^4$ 30 

Fig. 23 (*suite*).

Nous avons utilisé ce procédé pour calculer les diagrammes des N_{nk} et $M_{nk'}$, pour les hydrocarbures polycycliques à deux, trois et quatre noyaux benzéniques ; nous donnons ci-après les diagrammes obtenus pour les formules inexcitées, mono et di excitées.

Les nombres indiqués sur les sommets sont les N_{nk} ; ceux indiqués sur les liaisons sont les $M_{nk'}$, non doublés. Pour les liaisons, chaque indication comporte trois nombres correspondant de gauche à droite aux classes inexcitée, mono et di excitée respectivement. Pour les sommets, les deux nombres indiqués correspondent avec la même convention aux formules mono et di excitées.

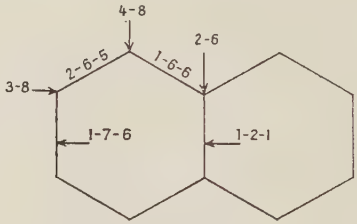


Fig. 24.

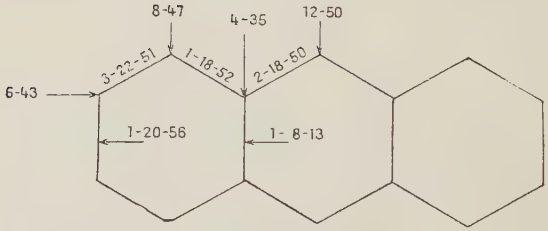


Fig. 25.

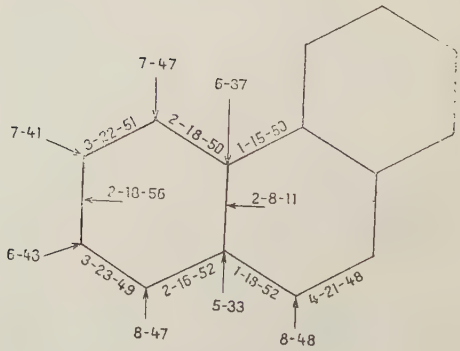


Fig. 26.

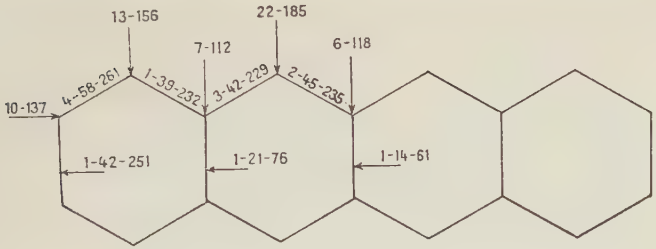


Fig. 27.

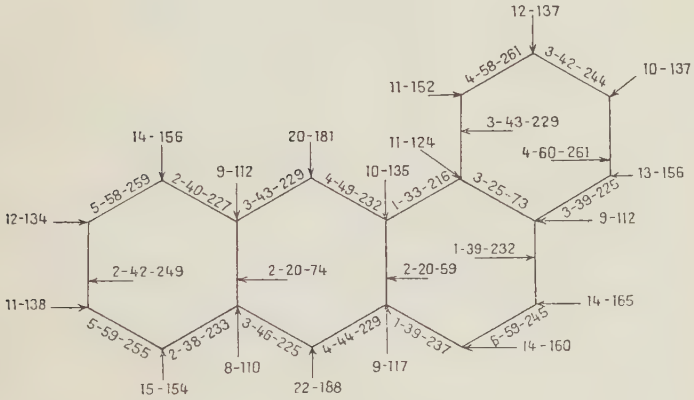


Fig. 28.

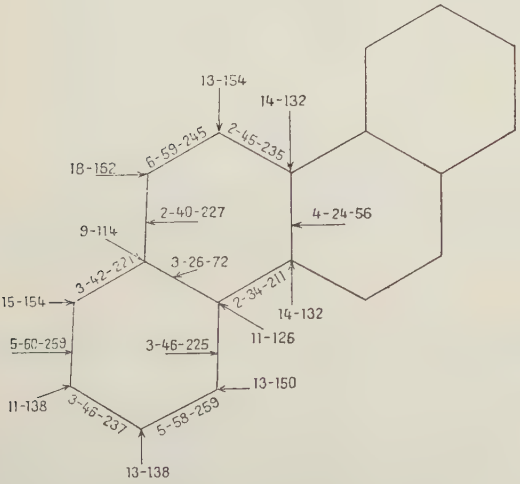


Fig. 29.

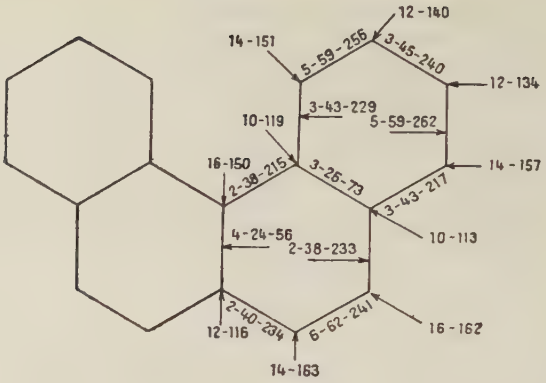


Fig. 30.

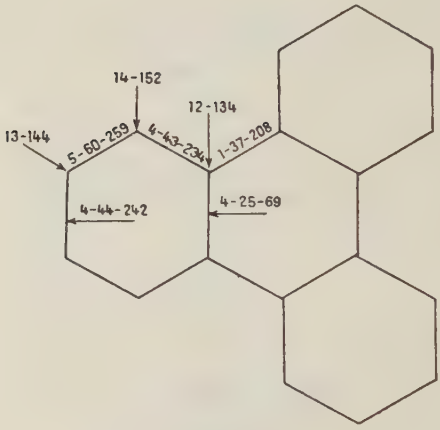


Fig. 31.

Ce sont ces diagrammes que nous avons utilisés dans la suite pour calculer la répartition vraie des électrons dans les molécules considérées.

Le calcul des poids des différentes classes de formules

La méthode dont nous avons exposé le principe au début du présent chapitre s'applique sans aucune difficulté au benzène qui ne possède en tout que 5 formules canoniques. Elle est déjà d'un maniement plus difficile dans le cas du naphtalène, pour lequel on

peut écrire 3 formules kékuléennes, 16 mono excitées, 19 di excitées et 4 tri excitées ; les calculs ont pu cependant être menés à bien dans ce cas par Sherman (10). Mais, si l'on ajoute encore des noyaux benzéniques, le nombre de formules croît avec une extrême rapidité, passant par exemple de 429 pour l'anthracène à 4 862 pour le naphtacène, si bien que le calcul des éléments du déterminant nécessiterait de faire dans ce dernier cas $(4\,862)^2$ superpositions. De plus, même en admettant que toutes les formules d'une même classe d'excitation ont le même poids, l'équation séculaire à résoudre serait quand même du 8e degré, puisqu'il y a huit catégories de formules dans le naphtacène. Les difficultés pratiques que représentent de tels calculs ont conduit quelques auteurs à ne tenir compte que des formules kékuléennes et mono excitées et à faire des calculs approximatifs des poids dans ce cas. Or, il se trouve que cette approximation n'est précisément plus justifiée dès qu'il s'agit de molécules à trois cycles accolés ou davantage. Le calcul montre en effet, comme nous le verrons plus loin, que les formules di excitées prennent de plus en plus d'importance lorsque le nombre de cycles benzéniques s'accroît.

C'est pourquoi nous avons repris les calculs pour l'anthracène et le naphtacène, en tenant compte des formules kékuléennes, mono et di excitées (l'équation séculaire est alors du troisième degré). Afin d'éviter les calculs inextricables dont nous parlions plus haut, nous avons employé pour l'obtention des poids le procédé indiqué page suivante.

	F. kékuléennes 1 2 3 ... p	F. mono excitées 1 2 3 ... q	F. di excitées 1 2 3 ... r
1 2 3 ... p	KK	KM	KD
1 2 3 ... q	MK	MM	MD
1 2 3 ... r	DK	DM	DD

On commence par écrire toutes les formules des classes kékuléennes, mono et di excitées de la molécule considérée ; on numérote ensuite ces formules, en les rangeant le plus systématiquement possible dans un ordre donné, ordre que l'on conserve dans les trois classes de formules ; à chacun des numéros correspondent une ligne et une colonne dans le déterminant qui se présente de la façon indiquée dans le tableau de la page 27.

On a désigné, dans ce tableau, par KK la case totale correspondant à la superposition des formules kékuléennes à elles-mêmes ; par KM celles correspondant à la superposition des formules kékuléennes aux mono excitées, etc...

Puisque l'on admet que toutes les formules d'une même classe ont le même poids, le déterminant deviendra du troisième ordre par addition dans chaque case de tous les éléments matriciels qu'elle contient.

D'autre part, dans les n^2 éléments matriciels Δ_{PQ}, les mêmes éléments se retrouvent très fréquemment. C'est ainsi par exemple que parmi les 25 éléments matriciels du benzène, il n'y a que 4 valeurs différentes de Δ_{PQ}. Cette remarque justifie l'emploi de la méthode d'approximation suivante pour le calcul de la matrice des Δ_{PQ} :

On choisit dans chaque case un certain nombre de colonnes régulièrement espacées (par exemple toutes les colonnes de 10 en 10 ou de 20 en 20 numéros). Ces colonnes a, b, c... sont calculées entièrement par la méthode des superpositions ; soient A, B, C... les valeurs obtenues en additionnant tous les éléments matriciels de chacune de ces colonnes. On fait alors des calculs partiels en supposant que la case est constituée uniquement de colonnes A, puis B, etc... A chaque calcul correspond une valeur déterminée des poids ; pour avoir le poids définitif on prend la moyenne des valeurs ainsi obtenues.

Cette méthode a été préalablement essayée sur le naphtalène dont on connaissait la matrice et les poids rigoureux ; l'accord était parfait : alors que la résolution rigoureuse de l'équation séculaire en négligeant les formules di excitées fournissait 45 o/o de formules mono excitées, le calcul approché donnait aussi 45 o/o. La même vérification a été faite sur l'anthracène : la valeur obtenue par Johnson (11) en résolvant rigoureusement l'équation séculaire (di excitées négligées) était 52 o/o pour le poids des formules mono excitées ; le calcul approché donne 54 o/o.

Résultats. — *La variation des poids avec l'annellation.*

Pour la construction des diagrammes moléculaires des hydrocarbures polycycliques nous avons calculé les poids du benzène à partir des valeurs données par Pauling et Wheland (12) pour les coefficients

des fonctions d'onde de base. De même les poids du naphtalène sont obtenus à partir des valeurs rigoureuses de Sherman. Enfin nous avons déterminé nous-mêmes (13), en collaboration avec M. Pullman et M. Bellugue, les poids pour l'anthracène et le naphtacène par la méthode indiquée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Form. inexc.		Form. mono exc.		Form. di exc.	
	Nombre	Poids en o/o	Nombre	Poids en o/o	Nombre	Poids en o/o
Benzène	2	78	3	22	0	0
Naphtalène	3	54	16	41	19	5
Anthracène	4	10	48	60	150	30
Naphtacène	5	0	110	40	649	60

Ce tableau permet l'étude de la variation des poids avec l'annellation : on constate que les formules kékuléennes perdent de l'importance au fur et à mesure que l'on ajoute des noyaux, tandis que les mono excitées les supplantent d'abord, remplacées ensuite par les di excitées qui atteignent déjà 60 o/o dans le naphtacène où il n'est évidemment plus du tout licite de les négliger. Ce phénomène de variation des poids est indiqué plus nettement par les courbes de la figure 32.

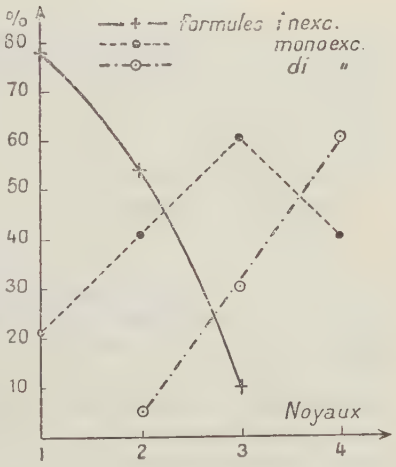


Fig. 32.

Il est curieux de constater que les deux courbes des formules excitées sont rectilignes. Il est vraisemblable que pour cinq noyaux, les formules tri excitées auraient une importance non négligeable, mais l'extrapolation est rendue très hasardeuse par la forme anguleuse des courbes de poids.

En ce qui concerne les corps de formes différentes, mais possédant le même nombre de noyaux, nous admettrons que les poids sont

sensiblement égaux. Ceci est justifié du fait que les nombres de formules de chaque degré d'excitation varient très peu dans les corps à même nombre de noyaux. De plus Jonnson (11), en négligeant les formules di excitées a obtenu sensiblement les mêmes poids pour l'anthracène et le phénanthrène (anthracène : 52 o/o de mono excitées, 48 o/o d'inexcitées; phénanthrène : 53 o/o de mono excitées, 47 o/o d'inexcitées). De même, nous-mêmes en calculant les poids exacts des phénylbenzènes, avons obtenu sensiblement les mêmes valeurs pour les poids des 3 diphénylbenzènes.

CHAPITRE II

RÉPARTITION DU NUAGE ÉLECTRONIQUE (DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES) ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES HYDROCARBURES NON SATURÉS

Considérations générales sur la réactivité chimique

Nous sommes maintenant en mesure d'établir, par les procédés précédemment exposés, les diagrammes de répartition des charges dans les hydrocarbures polycycliques. Afin de pouvoir faire pour chaque molécule une étude comparée de la réactivité et de la répartition des électrons π, il est nécessaire d'énoncer au préalable quelques considérations générales concernant les différents modes de réactivité des composés organiques.

Comme nous l'avons brièvement indiqué dans l'introduction, il est naturel d'admettre d'abord comme hypothèse fondamentale que la *réactivité chimique d'un point d'un hydrocarbure aromatique dépend de la concentration en ce point des électrons* π. *Elle croît en même temps que cette concentration.* Par conséquent, le diagramme moléculaire qui est en quelque sorte un « portrait électronique » de la molécule sera en même temps une véritable image de sa réactivité ; son examen doit permettre de prévoir au moins dans ses grandes lignes le comportement chimique de la molécule de manière plus précise et plus complète qu'aucune formule ne peut le faire.

Etant donné la façon dont on a défini les deux sortes de zones des molécules aromatiques, les zones de liaison ont une très grande dimension par rapport à celles des sommets ; il est donc évident que même une faible charge en une zone de sommet correspond à une

concentration électronique relativement grande, c'est-à-dire déjà à une certaine aptitude à réagir ; tandis qu'une charge, même assez grande, répartie sur toute une liaison, ne représentera pas, en chaque point, une concentration suffisante pour déclencher une réaction.

Il est alors facile à concevoir qu'une réaction de substitution, où n'entrent en jeu que les charges concentrées en un sommet, soit possible même avec des sommets faiblement chargés, ceux-ci présentant quand même un excès de charge par rapport à la région environnante. Une addition, au contraire, s'effectuant sur deux sommets à la fois ne pourra se faire que lorsqu'une charge suffisamment grande sera concentrée en ces deux sommets.

Une liaison, même sensiblement chargée, terminée par de faibles sommets, ne sera que peu réactive ; ce n'est qu'en chimie aliphatique que l'on rencontrera des liaisons presque purement éthyléniques, c'est-à-dire de charge peu inférieure à $2e$, aptes à des additions faciles. Par contre une liaison sensiblement chargée terminée par un ou deux sommets chargés sera évidemment particulièrement apte à provoquer des additions.

Nous résumerons ces considérations de la manière suivante afin d'interpréter facilement les diagrammes que nous utiliserons :

1 sommet chargé : possibilité de substitution,
» d'addition d'atomes (1),
2 sommets chargés : *idem* plus addition de molécules,
1 liaison chargée terminée par sommets faibles : additions difficiles (sauf si la charge est voisine de $2e$),
1 liaison chargée terminée par 1 ou 2 sommets forts : additions faciles.

Les notations employées dans les diagrammes moléculaires

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la méthode que nous employons conduit à diviser la molécule en zones de sommets et zones de liaisons dans chacune desquelles on inscrit la charge qu'elle contient en unités électroniques.

Nous avons fait correspondre aux diagrammes des charges ainsi obtenus, des diagrammes plus imagés à l'aide des notations suivantes :

---

(1) Il est bien évident qu'il n'y a jamais addition d'un seul atome en un seul sommet, puisque cela laisserait non saturée une valence d'un des autres carbones.

LIAISONS

Charge inférieure à 0,600*e*.
» comprise entre 0,600 et 0,800*e*.
» » » 0,800 et 1,000*e*.
» supérieure à 1,000*e*.
» sensiblement égale à 2*e* (purement éthylénique).

SOMMETS

Charge inférieure à 0,100*e*.
» comprise entre 0,100 et 0,150*e*.
» » » 0,150 et 0,200*e*.
» » » 0,200 et 0,250*e*.
» supérieure à 0,250*e*.

Fig. 33.

ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES EN FONCTION DE LA DISTRIBUTION DES CHARGES

1° HYDROCARBURES A UN ET A DEUX NOYAUX CONDENSÉS. — *Benzène et naphtalène :*

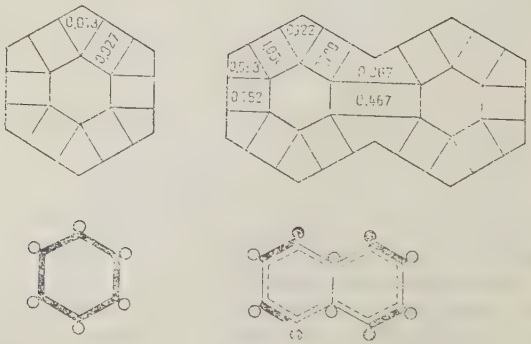


Fig. 34.

On retrouve sur ces diagrammes le caractère aromatique du benzène : tendance à la substitution grâce aux sommets un peu chargés : additions moins faciles, les liaisons ne se terminant que par des sommets assez faibles, ne présentant en quelque sorte pas

de « pointes » de réactivité suffisantes pour déclencher une addition facile.

L'examen du diagramme du naphtalène fait prévoir des substitutions faciles sur les sommets α ; des additions en 1-2 (liaison activée en un sommet) ou en 1-4, grâce à la force des sommets. Ce sont bien en effet les points de la molécule qui manifestent la plus grande activité chimique.

Enfin, des réactions apparemment complexes telles que l'*hydrogénation* trouvent leur interprétation par les diagrammes moléculaires (14) :

A) L'hydrogénation du benzène par l'hydrogène moléculaire conduit au cyclohexane sans qu'il soit possible d'isoler un composé intermédiaire ; il est facile d'interpréter ce fait de la façon suivante : le benzène possède six liaisons identiques du type de la figure 35, c'est-à-dire des liaisons assez fortement chargées terminées par des sommets assez faibles : il peut donc y avoir addition de molécules mais dans des conditions énergiques. La première molécule H_2 se fixera sur l'une quelconque des six liaisons équivalentes et donnera le 1-2 dihydrobenzène dont nous avons figuré ci-après le diagramme moléculaire en (2) ; ce corps possède en 3-4 et 5-6 deux liaisons activées en un sommet, plus chargées que celles du benzène, donc plus réactives ; puisque ce corps se forme dans un milieu capable d'hydrogéner le benzène, il sera *a fortiori* lui-même hydrogéné et l'on obtiendra finalement le cyclohexane sans pouvoir isoler d'intermédiaire, par la succession des réactions suivantes :

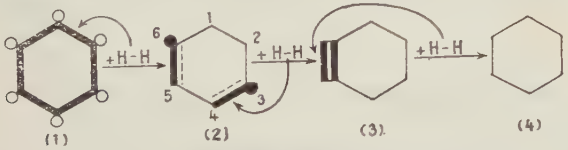


Fig. 36.

B) On comprend de même que l'*hydrogène naissant* n'agisse que très difficilement sur le benzène puisque ce sont les sommets qui réagissent dans les additions d'atomes, et qu'ici les sommets sont peu chargés.

C) Considérons de même l'hydrogénation du naphtalène par l'*hydrogène moléculaire*.

La première molécule H_2 peut se fixer soit sur l'une quelconque des liaisons activées en 1-2, 3-4, 5-6, ou 7-8, soit sur l'ensemble des sommets 1-4 qui présentent une forte charge.

Dans les deux cas, l'on obtient un corps (le 1-2 ou le 1-4 dihydronaphtalène) qui possède une liaison plus réactive que celles du naph-

talène (liaison activée 3-4 dans le 1-2 dihydro ; liaison purement éthylénique dans le 1-4 dihydro). Elle doit donc s'hydrogéner immédiatement pour donner dans les deux cas le 1-2-3-4 tétra hydronaphtalène dont le diagramme montre qu'il est moins réactif que le naphtalène. On pourra donc s'arrêter à ce stade, et isoler le composé intermédiaire qui est en effet connu : c'est la tétraline.

Si alors on augmente la puissance de l'hydrogénation, on obtiendra sans autre intermédiaire le naphtalène totalement hydrogéné par analogie avec le cas du benzène.

Le schéma suivant indique les différentes étapes de l'hydrogénation avec les deux possibilités initiales de fixation de la première molécule H_2 :

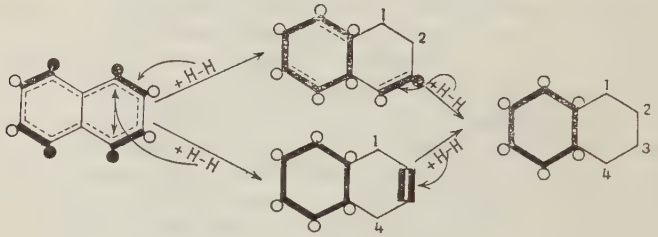


Fig. 37.

puis :

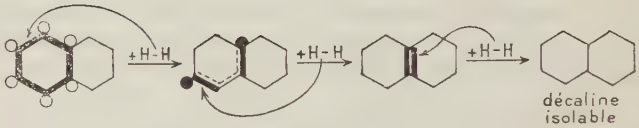


Fig. 38.

D) Voyons enfin comment peut s'interpréter l'action de l'*hydrogène atomique :*

Puisque les additions d'atomes se font par les zones de sommets chargés, une première addition se fera en 1-4 (1) et donnera le 1-4 dihydronaphtalène, qui, nous l'avons vu, possède une liaison plus forte que le naphtalène, mais pas de sommets forts, ce qui explique que l'hydrogénation puisse s'arrêter à ce stade, puisque l'hydrogène atomique ne s'additionne que par les sommets. *On comprend ainsi pourquoi dans l'hydrogénation du naphtalène, on peut s'arrêter au corps dihydrogéné, quand on utilise l'hydrogène atomique, alors que l'hydrogène moléculaire, généralement moins réactif, conduit directement au corps tétra hydrogéné.*

(1) L'addition ne se fera pas en 1-5 ni en 1-8 car les composés correspondants seraient instables ; en effet l'énergie de résonance du 1-5 dihydronaphtalène n'est que 0,8α, et pour le 1-8 dihydro, on ne peut même pas écrire de formule inexcitée.

De plus, le calcul montre que l'énergie de résonance du 1-4 dihydronaphtalène est de 1,1α, celle du 1-2 dihydronaphtalène est de 1,3α, ce qui indique une stabilité plus grande de ce dernier corps, donc permet de prévoir une isomérisation facile du 1-4 en 1-2 dihydronaphtalène. C'est bien en effet ce que l'expérience confirme.

2° Hydrocarbures a trois noyaux condensés. — *Anthracène et phénanthrène.*

Un simple regard jeté sur le diagramme de l'anthracène (p. 32), fait apparaître l'importance énorme des sommets méso où se font en effet presque toutes les réactions caractéristiques de ce corps : additions de sodium, d'hydrogène naissant, de Cl, Br, NO_3H, anhydride maléique, etc..., de même que l'oxydation et la formation d'un photoxyde.

Le phénanthrène présente également deux sommets très chargés, bien que moins fortement que les sommets mésos de l'anthracène ; ce sont les sommets 9 et 10 qui sont eux aussi les points les plus nettement réactifs de cette substance. Cette région méso du phénanthrène s'est avérée importante, comme nous le verrons plus loin, en ce qui concerne les propriétés cancérigènes des hydrocarbures aromatiques.

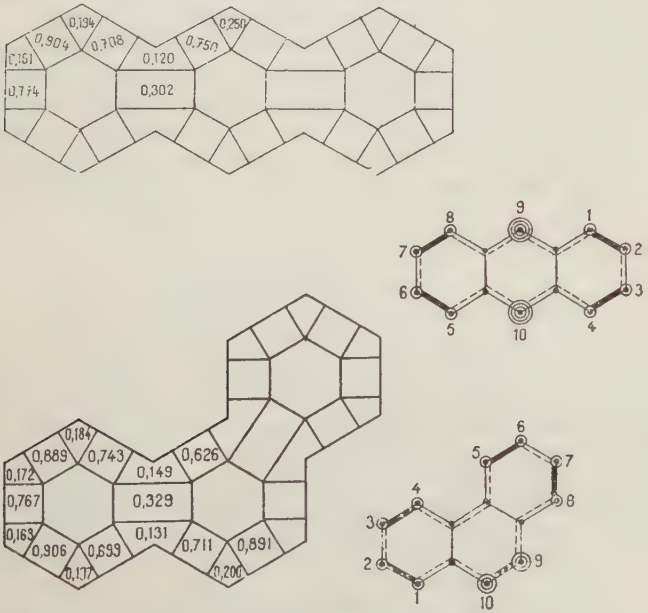


Fig. 39.

3° Les hydrocarbures a quatre noyaux condensés. — *Le naphtacène :*

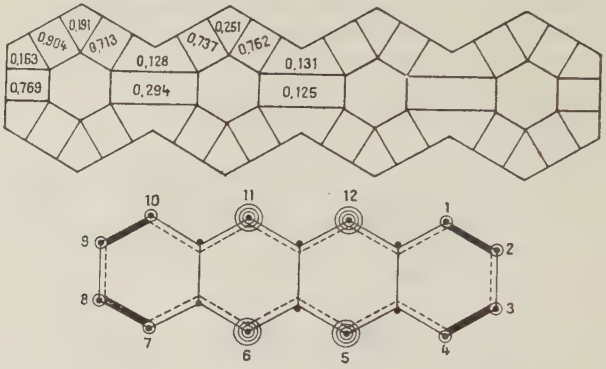


Fig. 40.

Les sommets 5, 6, 11, 12 apparaissent comme les points les plus actifs de la molécule. C'est bien en 5-12, en effet, que se font beaucoup de réactions directes : addition d'anhydride maléique, formation du photoxyde, du dihydrure, de la quinone. Il est intéressant de noter que l'addition d'anhydride maléique est plus facile ici que dans l'anthracène, ce qui est compréhensible du fait qu'il y a quatre sommets très réactifs au lieu de deux, donc une probabilité d'attaque plus grande que dans l'anthracène, probabilité accrue encore par la proximité des points d'attaque possibles. On comprend de même qu'il puisse se former les quinones 5-12 et 5-11 ainsi que la 5-12-6-11 diquinone, alors que la 1-5 quinone n'a pu être isolée.

Le benzanthracène :

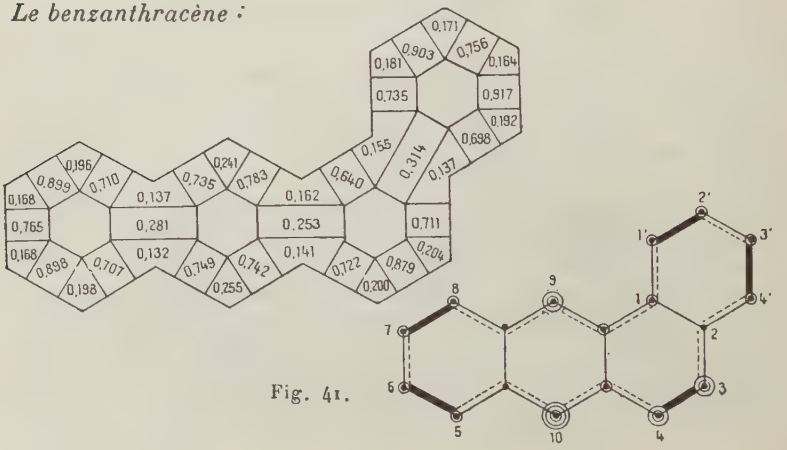


Fig. 41.

Il existe ici deux sommets très chargés en 9-10, le sommet 10 l'étant d'ailleurs davantage, ce qui explique qu'il ait une réactivité supérieure à celle du sommet 9. C'est bien en 9-10 que se fait la quinone ainsi que l'addition d'anhydride maléique ; ici, étant donné que l'un des sommets n'atteint que la charge $0{,}241e$, il est à prévoir que l'addition d'anhydride maléique sera plus difficile que dans l'anthracène, d'autant plus qu'elle sera encore gênée par la dissymétrie de la molécule ; c'est en effet ce que l'expérience confirme.

Le chrysène :

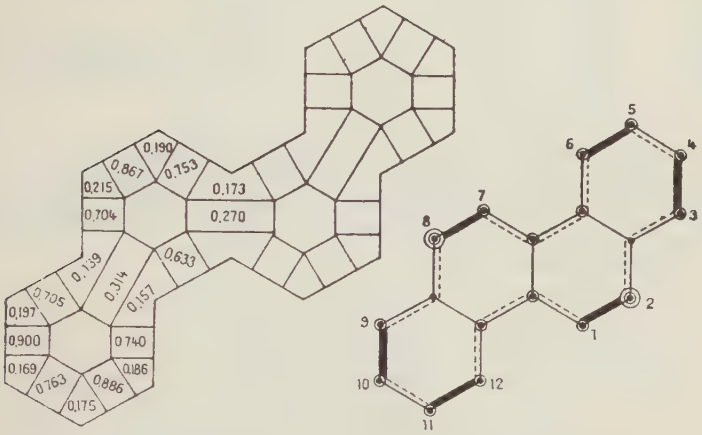


Fig. 42.

Le diagramme indique deux sommets particuliers en *2* et en *8* où l'on doit s'attendre à des substitutions faciles (les additions du genre méso-anthracénique sont improbables, étant donné la distance et la disposition de ces sommets l'un par rapport à l'autre). Les liaisons les plus actives seront 1-2 et 7-8. En effet, l'expérience nous apprend que l'on peut chlorer, bromer, sulfoner en 2, et même dihalogéner en 2-8 ; c'est aussi surtout en 2 que se fait la réaction de Friedel et Craft, et c'est la 1-2 quinone que l'on obtient le plus facilement.

Le 3-4 benzophénanthrène :

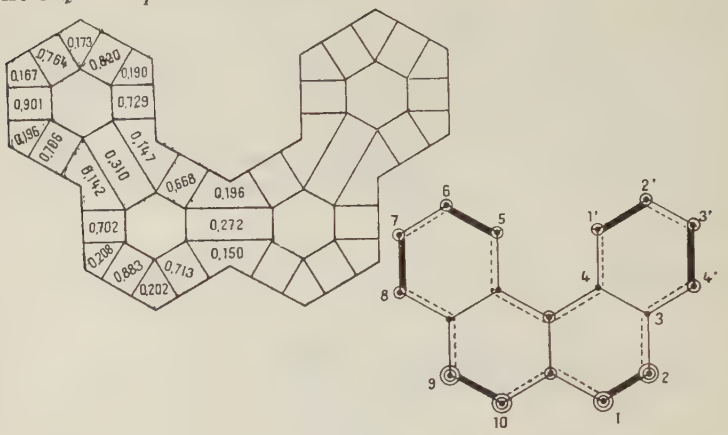


Fig. 43.

D'après le diagramme, la plus forte réactivité doit être sur les régions 1-2 et 9-10. Les réactions directes de ce corps sont assez peu étudiées, mais l'on sait par exemple que c'est bien la 9-10 quinone qui se forme lors de l'oxydation.

Le triphénylène :

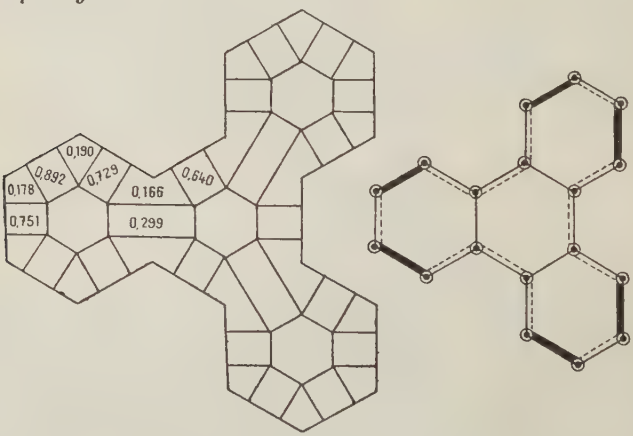


Fig. 44.

Le diagramme est très uniforme et ne présente aucun point de réactivité plus marquée que les autres. Il semble en effet que cette molécule ne possède pas de réactivité particulièrement remarquable. L'inexistence de sommets très chargés en position para indique qu'il n'y aura pas d'addition de l'anhydride maléique.

4° Etude comparée. — Nous avons rassemblé dans un tableau les résultats obtenus, en désignant par :

L_m la charge sur la liaison la plus chargée,

$\overline{L}_a$ » » moyenne des liaisons actives,

S_m » » sur le sommet le plus chargé,

$\overline{S}_m$ » » moyenne des sommets actifs

(toutes les charges sont en unités électroniques).

	L_m	$\overline{L}_a$	S_m	$\overline{S}_a$
Benzène	0,927	0,927	0,073	0,073
Naphtalène	1,054	0,953	0,122	0,113
Anthracène	0,904	0,861	0,250	0,192
Naphtacène	0,904	0,859	0,251	0,202
Phénanthrène	0,906	0,859	0,199	0,183
Benzanthracène	0,917	0,860	0,255	0,195
Benzophénanthrène	0,901	0,842	0,208	0,189
Chrysène	0,900	0,854	0,215	0,189
Triphénylène	0,892	0,845	0,190	0,184

Les figures suivantes indiquent la variation de la charge des sommets et des liaisons lorsque l'on fait croître le nombre de noyaux benzéniques accolés :

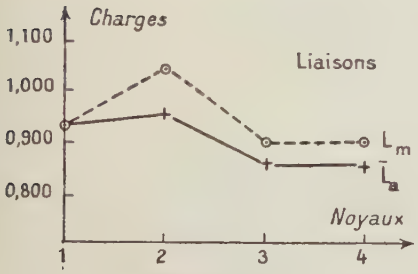


Fig. 45*a*.

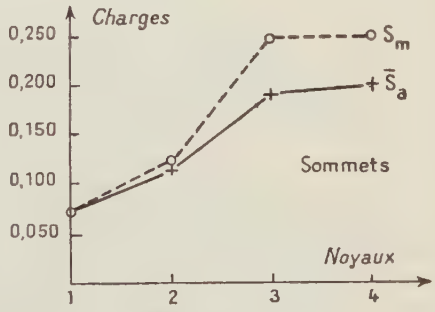


Fig. 45*b*.

Etude de quelques réactions particulières

1° *Le mécanisme de la diène synthèse.* — Le type de ce que l'on a coutume d'appeler « système diénique » est fourni par la molécule de butadiène que l'on représente généralement par deux doubles liaisons dites « conjuguées », c'est-à-dire séparées par une simple liaison :

$$H_2C = \underset{H}{C} - \underset{H}{C} = CH_2.$$

Le calcul du diagramme moléculaire de cette molécule est extrêmement simple, les deux formules possibles sont celles que nous venons d'écrire, et la formule excitée suivante :

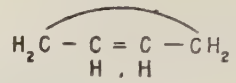


Fig. 46.

Les diagrammes de superposition sont :

Fig. 47.

I I

$i = 2, f_1 = 2, f_2 = 1$

Fig. 48.

I II

$i = 1, f_1 = 3, f_2 = 0$

Fig. 49.

II I

identique à I II

Fig. 50.

II II

$i = 2, f_1 = 1, f_2 = 2$

d'où l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} X + \frac{3}{2}\alpha & \frac{1}{2}(X + 3\alpha) \\ \frac{1}{2}(X + 3\alpha) & X \end{vmatrix} = 0$$

ce qui s'écrit :

$$X^2 - 3\alpha^2 = 0$$

d'où :

$$X = \pm \alpha\sqrt{3}$$

Comme :

$$W = Q - X$$

les niveaux énergétiques de la molécule sont :

$$W_0 = Q + \alpha\sqrt{3}$$
$$W_1 = Q - \alpha\sqrt{3}$$

(le plus bas niveau correspond à :

$$X = -\alpha\sqrt{3}$$

puisque α est négatif).

Calculons les poids des deux formules pour l'état fondamental : soit Z_1 le poids de la formule mono excitée, le poids Z_0 de l'autre étant pris pour unité ; on avait le système :

$$\begin{cases} X + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{2}(X + 3\alpha)Z_1 = 0 \\ \frac{1}{2}(X + 3\alpha) + Z_1 X = 0 \end{cases}$$

en y remplaçant X par $-\alpha\sqrt{3}$ il vient :

$$Z_1 = 0{,}366$$

valeur qui vérifie les deux équations du système, soit pour les poids :

$$Z_0^2 = 1 \qquad \text{ou } 88\ \text{o/o}$$

$$Z_1^2 = (0{,}366)^2 \qquad \text{ou } 12\ \text{o/o}$$

on obtient finalement le diagramme :

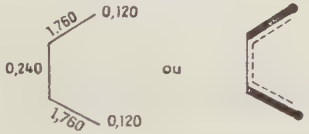


Fig. 51.

On comprend alors immédiatement (ce qui n'est nullement apparent sur la formule habituellement utilisée en chimie organique) pourquoi de tels systèmes ont la faculté d'additionner en 1-4 des molécules ou des atomes comme l'hydrogène naissant : les responsables de cette réactivité particulière sont les sommets chargés en 1 et 4.

C'est ainsi que le butadiène fixe en 1-4 l'hydrogène naissant pour donner le 2-3 butène dont le diagramme est le suivant :

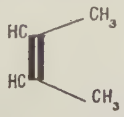


Fig. 52.

ce corps qui ne possède plus de sommets chargés n'est en effet plus hydrogéné par l'hydrogène naissant.

Si l'on remarque alors que les philodiènes renferment des liaisons activées en leurs sommets telles que :

Fig. 53.

on peut schématiser (15) de la façon suivante le mécanisme général de la diène-synthèse :

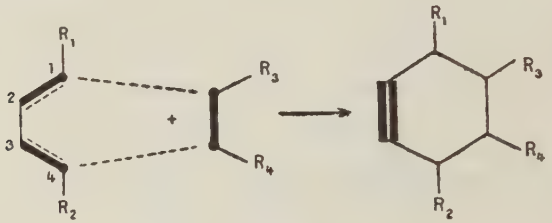


Fig. 54.

(addition en 1-4 sur le diène, ayant pour conséquence la transformation de la liaison 2-3 en liaison éthylénique pure).

2° *L'influence de l'excitation sur la répartition électronique.* — Nous avons vu précédemment que la résolution de l'équation séculaire correspondant à une molécule donnée, fournissait les différentes valeurs possibles de l'énergie de cette molécule. Nous ne nous sommes jusqu'ici intéressés qu'à la plus petite valeur de cette énergie c'est-à-dire au niveau « fondamental » correspondant à l'état le plus stable, et les diagrammes moléculaires que nous avons établis représentaient dans chaque cas la distribution électronique dans cet état.

Puisque l'on calcule les poids des différentes formules à partir d'une valeur de l'énergie, il est évident qu'à chaque état énergétique correspondra un diagramme moléculaire différent.

Considérons quelques exemples :

a) Le butadiène. — Nous avons trouvé au précédent paragraphe que le butadiène possédait un niveau excité d'énergie $W = Q - \alpha\sqrt{3}$ correspondant à $X = +\alpha\sqrt{3}$.

En substituant cette valeur de X dans le système donnant les poids, on trouve :

$$Z_0 = 1$$
$$Z_1 = 1{,}366$$

avec les mêmes notations que précédemment, soient respectivement 35 o/o et 65 o/o pour les poids des formules kékuléenne et mono excitée.

Nous indiquons ci-après les diagrammes moléculaires correspondant à l'état fondamental et à l'état excité avec les valeurs des poids :

Fig. 55.

$W_0 = Q + \alpha\sqrt{3}$
$p_0 = 88$ o/o
$p_1 = 12$ o/o

Fig. 56.

$W_1 = Q - \alpha\sqrt{3}$
$p_0 = 35$ o/o
$p_1 = 65$ o/o

On constate que l'*excitation a eu pour effet un rejet des charges aux sommets 1 et 4*, rejet dû au fait que l'importance des formules excitées s'est considérablement accrue.

b) Le benzène. — La résolution de l'équation séculaire du benzène donne deux niveaux d'énergie :

$$W_0 = Q - \alpha(1 - \sqrt{13})$$
$$W_1 = Q - \alpha(1 + \sqrt{13})$$

Les poids et les diagrammes correspondant à ces deux états sont indiqués ci-après :

Fig. 57.

$W_0 = Q - \alpha(1 - \sqrt{13})$
$p_0 = 78$ o/o
$p_1 = 22$ o/o

Fig. 58.

$W_1 = Q - \alpha(1 + \sqrt{13})$
$p_0 = 53$ o/o
$p_1 = 47$ o/o

On constate que sous l'effet de l'excitation, il se produit ici le même phénomène que dans le cas du butadiène : l'importance des formules excitées s'accroît, entraînant un rejet de charges vers les sommets.

Ce processus permet d'expliquer par exemple l'action du chlore sur le benzène : en effet, dans l'état fondamental, les sommets, faiblement chargés ne se prêteront qu'aux substitutions, alors que, dans l'état excité on pourra avoir des additions sur les liaisons activées en leurs sommets :

Fig. 59.

On sait en effet que le chlore ne s'additionne sur le benzène que sous l'action de la lumière solaire ou ultra-violette.

c) Le cyclopentadiène. — Citons enfin les diagrammes du cyclopentadiène dans ses deux états (16).

Fig. 60.

Etat fondamental.

Fig. 61.

Etat excité.

Les quelques exemples examinés plus haut permettent de bien apprécier l'avantage des diagrammes moléculaires sur les formules développées de la chimie organique. Alors que ces dernières restent inchangées sous l'effet de l'excitation et donnent des molécules une image rigide ne correspondant sûrement pas à la réalité, les diagrammes de distribution des charges subissent, sous le même effet, des modifications parfois très grandes et montrent qu'à un même corps peuvent correspondre plusieurs structures électroniques différentes. Ainsi le passage dans un état plus excité correspondant en général à une activation de la molécule permet une explication de certaines réactions photo-chimiques.

Avant de terminer ce chapitre, où nous avons vu comment les diagrammes de distribution des charges permettent une interprétation des propriétés chimiques des corps, il est intéressant de souligner que ces diagrammes ont été construits uniquement par des procédés de la mécanique ondulatoire. Le fait qu'ils s'adaptent si bien à la réalité prouve qu'ils doivent la traduire avec une très bonne approximation. Signalons enfin que l'expérience a pu dans certains cas apporter une confirmation directe de la distribution irrégulière des charges dans les molécules. Ainsi, par exemple, les travaux de Robertson (17) sur l'analyse aux rayons X de substances telles que le naphtalène, anthracène, etc..., montrent nettement une agglomération électronique aux points de la plus grande réactivité de ce corps (méso de l'anthracène par exemple).

Les diagrammes moléculaires de quelques systèmes conjugués

Nous avons montré dans ce qui précède comment la méthode des diagrammes moléculaires permettait une interprétation des propriétés chimiques des hydrocarbures à cycles condensés et même de molécules aliphatiques comme le butadiène. Afin d'étendre le champ d'application de la méthode, nous l'avons utilisée, en collaboration avec M. Pullman, pour calculer la distribution électronique dans les phényl éthylènes et phényl benzènes.

Dans ces molécules, nous tenons compte des différents groupes de formules mésomères dont les types sont indiqués ci-dessous pour le diphényl éthylène et le biphényle.

Dans la série des éthylènes phénylés, on a désigné par :

K les formules kékuléennes.
M » » mono excitées non conjuguées.
C » » » » conjuguées avec conjugaison entre la liaison éthylénique et un noyau phényle.
CC » » » » conjuguées avec conjugaison entre
» » deux noyaux phényles.

Dans la série des benzènes phénylés, les mêmes notations désignent :

K les formules kékuléennes.
M » » mono excitées non conjuguées.
C » » » » conjuguées avec conjugaison entre deux cycles adjacents.
CC » » » » conjuguées avec conjugaison entre deux cycles non adjacents.

La détermination des poids a été effectuée en utilisant pour chaque molécule l'équation séculaire et la valeur du niveau fondamental données par Pauling et Sherman (18).

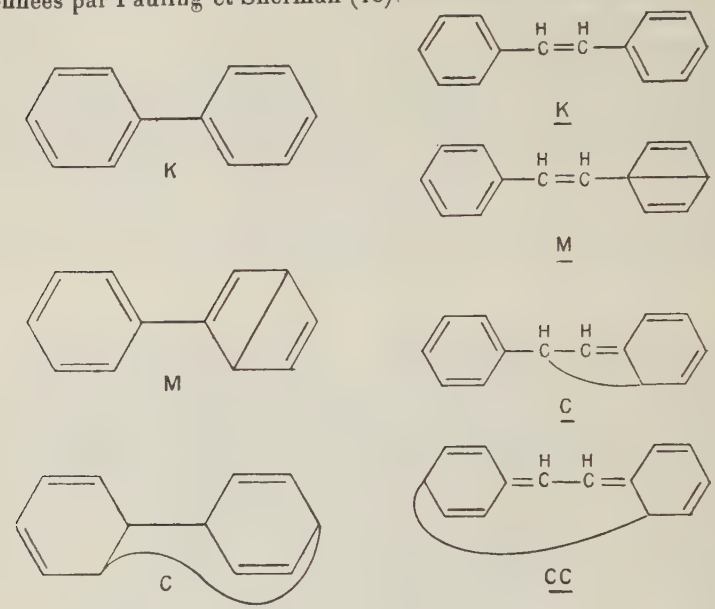


Fig. 62.

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus; N désigne le nombre de formules du type K, M, C, ou CC que l'on peut écrire pour chaque molécule.

	K		M		C		CC	
	Poids o/o	N	Poids o/o	N	Poids o /o	N	Poids o/o	N
Biphényle	27	4	63	12	10	9		
Orthodiphényl benzène .	1,5	8	84	36	13,5	36	1	9
Méta » » .	3	8	82,5	36	14,5	36		
Para » » .	0	8	82	36	17	36	1	9
1-3-5 triphényl » .	26,5	16	60,5	96	13	108		
Styrolène.	70	2	19	3	11	3		
Stilbène	19	4	53	12	25	12	3	9
Isostilbène	11	4	60	12	29	12		
Triphényl éthylène . .	6	8	70	36	21	36	3	36
Tétra phényl éthylène. .	21	16	54	96	22,5	96	2,5	144

Il est intéressant de remarquer que dans la série des polyphényles, les poids des trois diphényl benzènes qui ont sensiblement les mêmes nombres de formules de chaque catégorie sont presque identiques; l'influence de la position du substituant phényle est donc, en première approximation négligeable.

Les poids du triphényl benzène sont sensiblement les mêmes que ceux du biphényle, ce qui semble indiquer qu'une répartition symétrique des substituants produit une saturation électronique du noyau. Le même phénomène se présente pour le stilbène et le tétraphényl éthylène.

Il faut également remarquer la variation brusque des poids du styrolène au stilbène, due à l'adjonction d'un second phényle.

En possession de ces données, nous avons déterminé par la méthode habituelle la répartition des charges dans chacune des molécules considérées. Nous avons figuré ci-après les diagrammes des charges ainsi que les diagrammes moléculaires avec les mêmes notations qu'au chapitre précédent (1).

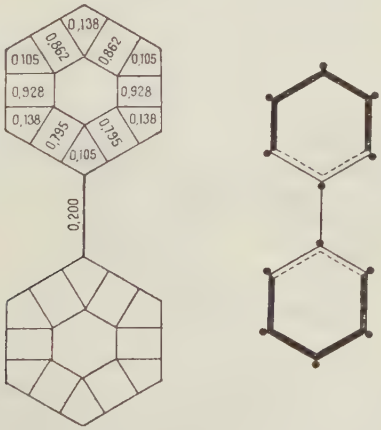


Fig. 63.

Biphényle.

(1) En ce qui concerne les corps qui ne sont pas strictement plans comme par exemple l'orthodiphényl benzène, nos résultats, de même que les calculs cités de Pauling et Sherman, ne sont valables que dans la mesure où la résonance n'est pas empêchée par la non-planéité.

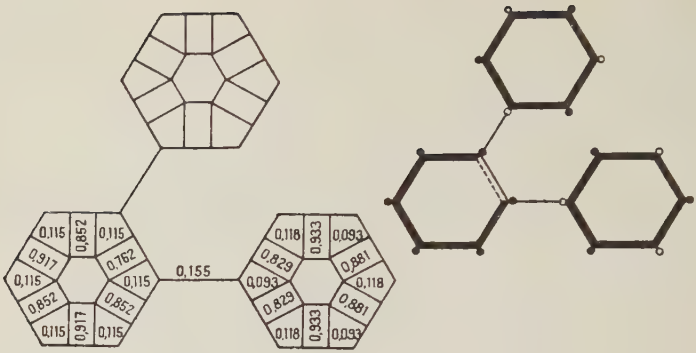


Fig. 64.
Orthodiphénylbenzène.

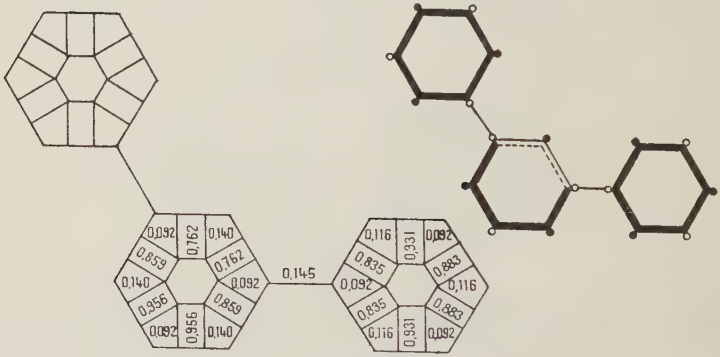


Fig. 65.
Métadiphénylbenzène.

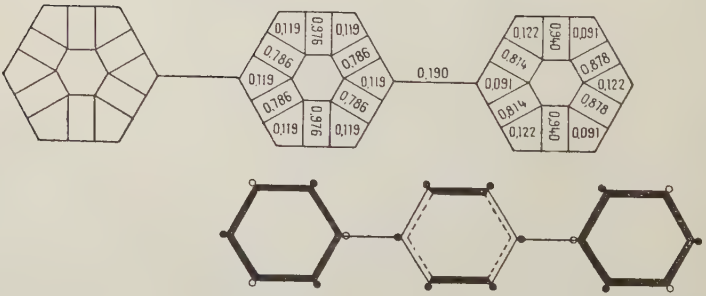


Fig. 66.
Paradiphénylbenzène.

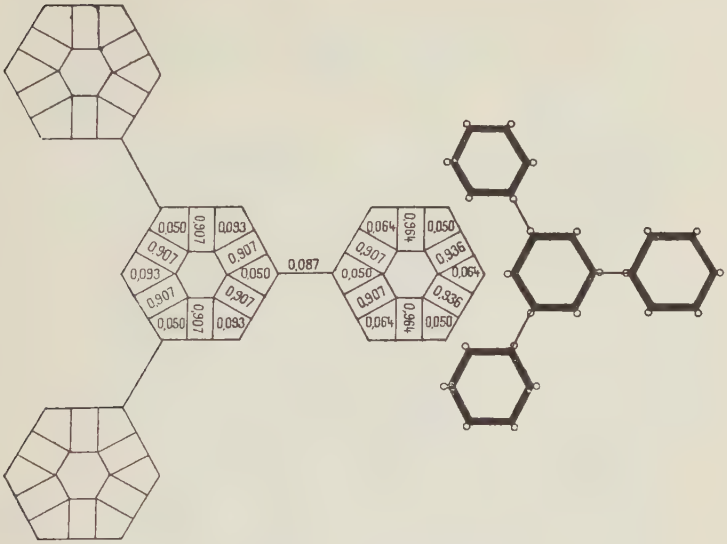


Fig. 67.
1-3-5 Triphénylbenzène.

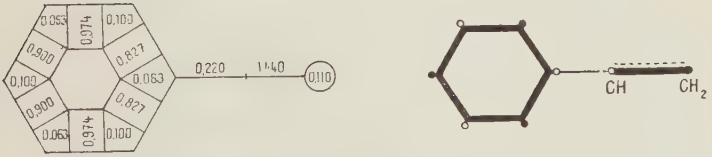


Fig. 68.
Styrolène.

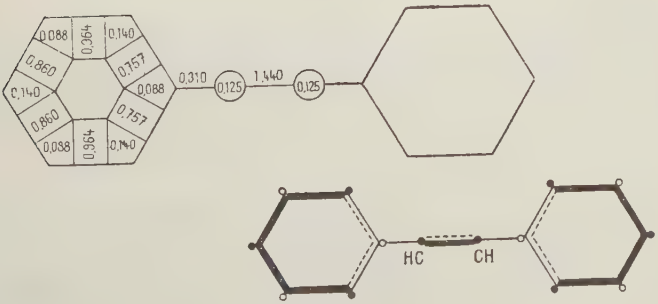


Fig. 69.
Stilbène.

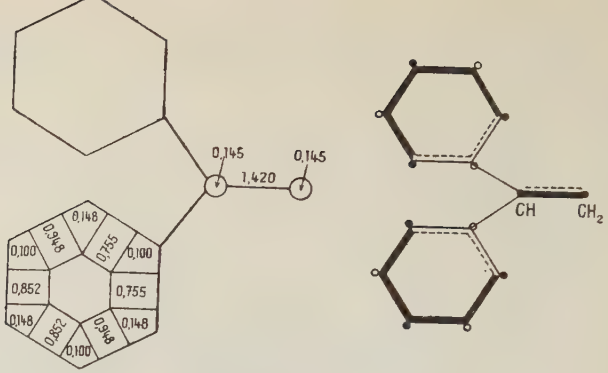


Fig. 70.
Isostilbène.

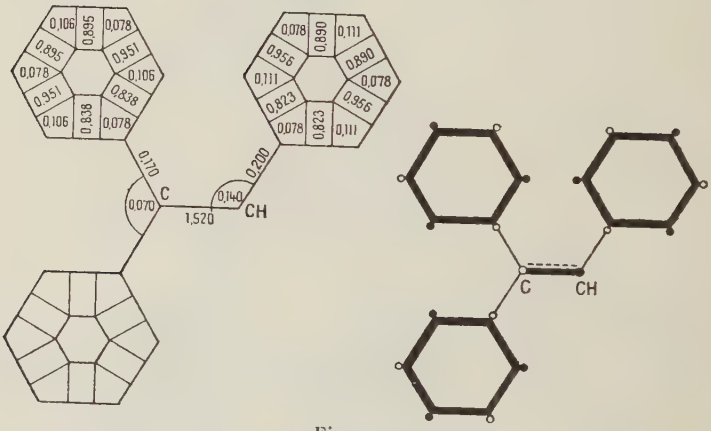


Fig. 71.
Triphénylélhylène.

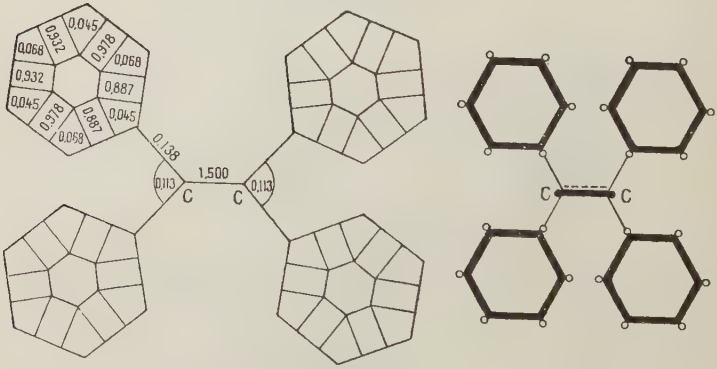


Fig. 72.
Tétraphénylélhylène.

De même que dans le cas des hydrocarbures aromatiques condensés, ces diagrammes permettent l'interprétation des propriétés chimiques des molécules étudiées. Nous nous bornons ici à l'exemple du biphényle.

On voit sur le diagramme de ce corps que les sommets carbonés ne sont plus équivalents comme dans le benzène; la concentration des charges est plus grande en 2-2′ et 4-4′ qu'en 3-3′. On doit donc s'attendre à une réactivité chimique particulière en ortho et para de la liaison biphénylique. C'est bien en effet ce que l'expérience nous apprend : l'halogénation se fait en 4-4′ et en 2-4′. De même c'est en para et ortho que se fait la nitration directe qui est impossible en méta. Il en est de même de la sulfonation. La seule possibilité d'augmenter la réactivité de la position méta serait de fixer en ortho ou para un substituant très répulsif : en effet l'expérience nous apprend que le 2-2′ diméthoxybiphényle peut donner par l'action du nitrate d'éthyle un dérivé tétranitré en 3-3′-5-5″ :

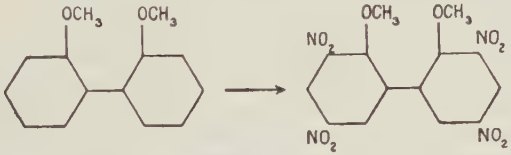


Fig. 73.
Nitration du diméthoxybiphényle.

CHAPITRE III

L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LA RÉPARTITION DES CHARGES ÉLECTRONIQUES (19)

La méthode des diagrammes moléculaires permet, comme nous l'avons vu, l'étude précise de la distribution électronique dans les molécules ne contenant que du carbone et de l'hydrogène. Un problème important consiste dans l'introduction dans le cadre de cette méthode de l'influence des substituants sur la répartition du nuage d'électrons.

On sait, en effet, que la fixation d'un substituant à la place d'un des atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure modifie de façon notable la réactivité de la molécule, déterminant en particulier la place d'une substitution ultérieure. Ces modifications de réactivité traduisent des déplacements électroniques dont il s'agit de déterminer la nature et la grandeur.

Rappelons que les substituants sont classés empiriquement en 2 groupes :

1° Ceux qui, dans le benzène, imposent la position ortho ou para pour une seconde substitution : CH_3, OH, NH_2, halogènes, etc... (substituants dits « répulsifs »).

2° Ceux qui, dans le benzène, imposent la position méta : CO_2H, CHO, NO_2, etc... (substituants dits « attractifs »).

Rappelons d'autre part que l'action d'un substituant est la résultante de deux effets juxtaposés :

a) L'effet « inductif » dû à la différence des électronégativités entre le substituant et l'hydrogène qu'il remplace.

b) L'effet mésomère, dû à l'apparition, du fait de la présence du substituant sur le noyau, de nouvelles formules mésomères, qui modifient les valeurs relatives des poids des formules des différents degrés d'excitation.

Dans certains cas ces deux effets s'ajoutent simplement ; dans d'autres, ils sont dirigés en sens inverse, l'action définitive du substituant indiquant lequel d'entre eux était le plus fort.

L'action des substituants « répulsifs » résulte de ce qu'au total ils provoquent des répulsions d'électrons vers les sommets ortho et para qui se trouvent ainsi activés, celle des substituants « attractifs » de ce que, attirant les électrons des sommets ortho et para, ils les déchargent, les rendant ainsi moins actifs que la position méta. Dans chaque cas le nouvel équilibre ainsi créé modifie légèrement la concentration des charges en méta, mais en première approximation on peut négliger cet effet.

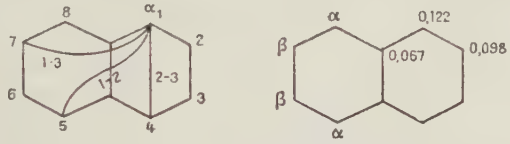
En partant de ces considérations générales, nous pouvons affirmer que tout se passe au fond, dans le cas du benzène, comme si des déplacements électroniques avaient lieu suivant la liaison ineffective reliant le sommet substitué à la position para et suivant les liaisons menant aux positions ortho.

Les déplacements électroniques ne se font donc essentiellement qu'entre des carbones entre lesquels on peut tracer des liaisons.

Cette remarque sera le point de départ d'une méthode permettant de traduire d'une manière simple l'effet des substituants sur des corps polycycliques. En effet, lorsqu'on considère pour une molécule polynucléaire quelconque, substituée en un sommet donné, les nouvelles formules mésomères dues au substituant, on s'aperçoit que *les formules les plus importantes (kékuléennes-ioniques) produisent des modifications des charges uniquement aux sommets qui peuvent être reliés au carbone substitué par une liaison ineffective. Il est alors tout naturel d'admettre que pour une position donnée du substituant les poids des nouvelles formules ioniques sont entre eux dans le même rapport que les valeurs des liaisons ineffectives conduisant du sommet substitué aux sommets affectés.* Connaissant alors le

poids global des nouvelles formules, poids qu'on peut déterminer par exemple d'après le o/o de caractère de double liaison de la liaison reliant le substituant au carbone sur lequel il se trouve fixé, on pourra en déduire, par un simple calcul de proportionnalité le poids séparé de chaque formule.

Montrons sur un exemple comment cette méthode permet facilement de rendre compte du mécanisme des substitutions dans les carbures polynucléaires. Considérons par exemple le naphtalène substitué en α :



Naphtalène non substitué.

Fig. 74.

Les liaisons proportionnellement auxquelles se font les déplacements de charges sont indiquées avec deux nombres correspondant à la fréquence de la liaison considérée dans les formules mono et di excitées respectivement. On voit immédiatement que le plus grand deplacement de charges se fera sur la liaison 1-4 conduisant à un sommet primitivement déjà très chargé. C'est donc en 4 essentiellement que doit se faire la seconde substitution.

Un apport de charges considérable se fait aussi en position 5, primitivement également très chargée, et c'est dans cette position qu'on peut espérer avoir un certain nombre de secondes substitutions.

Les sommets 7 et 2 (sommets β) sont aussi fortement activés, mais comme les charges primitives y étaient de beaucoup inférieures à celles des sommets α on ne doit pas s'attendre, en général, à y obtenir la fixation d'un second substituant. L'expérience confirme bien nos prévisions. C'est ainsi que la nitration de l'α naphtylamine conduit essentiellement à des dérivés nitrés en 4 et en 5. De même, la chloruration du α monochloronaphtalène donne surtout le dérivé 1-4 et un peu de dérivé 1-5. Il en est de même pour la bromuration.

Au contraire, il est bien connu que l'existence d'un substituant attractif en position 1 empêche une seconde substitution de se produire sur le même noyau et donne surtout des dérivés disubstitués, en 1-5 et 1-8. Ceci est immédiatement compréhensible par notre méthode ; dans ce cas, en effet, la position 4 est la plus désactivée, la position 5 l'est un peu et la position 8 ne l'est pas du tout, la désactivation de la position 5 lui laissant cependant une charge supérieure à celle du sommet β. Un dérivé mononitré en 1 doit donc donner essentiellement des dérivés dinitrés en 1-5 et 1-8 ce qui est effectivement le cas.

On voit ainsi que même sans connaître avec une précision parfaite la grandeur effective des déplacements électroniques produits par un substituant, on pourra néanmoins par ces considérations de proportionnalité définir les effets relatifs sur les divers sommets de la molécule d'un même substituant, placé en une position donnée, ou les effets sur un sommet donné d'un même substituant placé en divers points de la molécule.

Ces considérations générales peuvent parfois être complétées par des données quantitatives. Nous avons étudié en particulier le cas du substituant méthyle, et déterminé la grandeur des déplacements électroniques provoqués par la fixation d'un méthyle sur le noyau benzénique. Le groupement CH_3 se comporte, comme nous l'avons déjà dit, comme un substituant répulsif. La notion d'hyperconjugaison permettait bien d'écrire (20) pour le toluène en plus des cinq formules mésomères du benzène, des formules ioniques apportant des charges en ortho et para, mais donnait également des formules ioniques apportant des charges en méta sans qu'il soit possible d'évaluer leurs importances respectives.

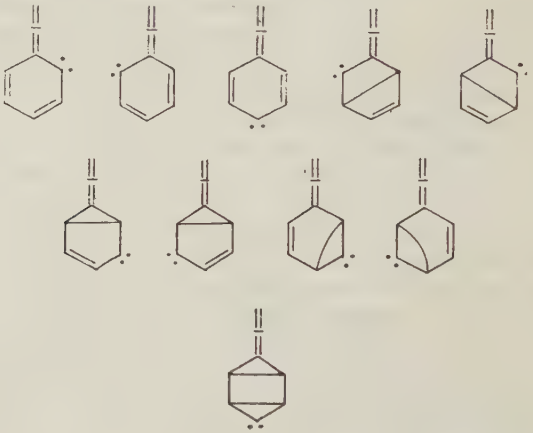


Fig. 75.

L'inconvénient de ces formules résidait dans le fait qu'elles n'entraient pas dans la systématique habituelle de la méthode des diagrammes moléculaires. Nous proposons donc de les remplacer par des formules à liaisons ineffectives entre le substituant et le sommet influencé. En effet ces formules tout en représentant, comme les formules ioniques, des déplacements électroniques entre le substituant et les positions influencées de la molécule, ont l'avantage de nous permettre de garder une notation homogène où n'interviennent que des formules valencielles (Il serait d'ailleurs à considérer dans quelle mesure l'emploi de formules de ce genre, complétées par des consi-

dérations d'électronégativités, pourrait être étendu à toute la chimie organique et éviter le dualisme entre les formules ioniques et les formules valencielles).

Les formules conjuguées du toluène sont alors les suivantes :

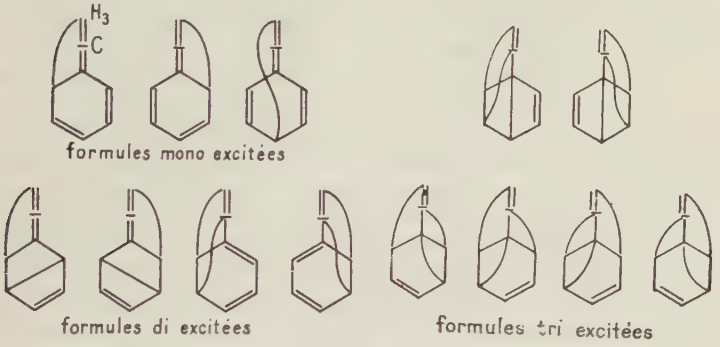


Fig. 76.

On voit tout de suite qualitativement que l'apport de charges se fera en ortho et para, les seules formules qui apporteraient des charges en méta étant des formules di excitées qu'il est licite de négliger.

Le poids approximatif des formules mono excitées conjuguées peut être déterminé à partir des données fournies par l'examen aux rayons X de la structure moléculaire. Les travaux de Robertson et de ses collaborateurs conduisent à attribuer la grandeur 1,49 Å environ à la distance C — C entre un méthyle et le cycle dans le cas de la possibilité de libre hyperconjugaison (21). En utilisant la courbe empirique de Pauling, donnant le o/o de caractère de double liaison en fonction de la distance C-C, on en déduit que le caractère de double liaison de la liaison considérée est environ 11 o/o soit par conséquent 0,22*e* en unités électroniques. Or, des 8 formules mésomères que nous considérons pour le toluène, seules les trois conjuguées, apportent des électrons sur cette liaison C — C. Leur diagramme de superposition donne $\frac{6}{3} = 2e$ sur cette liaison, leur poids sera donc 0,11 soit 11 o/o de l'ensemble.

Dans le benzène, les poids des formules kékuléennes et mono excitées étaient respectivement 78 et 22 o/o ; comme les sommets méta ne semblent pas être désactivés, nous prendrons les 11 o/o de formules conjuguées sur les formules kékuléennes, ce qui donne pour les nouveaux poids 67,22 et 11 o/o. En calculant alors le diagramme dutoluène, on obtient aux sommets les valeurs données fig. 77.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que les déplacements électroniques dus au seul effet mésomère. Pour avoir une image définitive de la répartition des électrons π aux sommets du toluène il faut tenir compte, en plus, de l'effet inductif, dont l'action, due à la différence des électronégativités entre le méthyle et l'hydrogène qu'il remplace, est inverse de l'effet mésomère. Cet effet, qu'on admet en général très faible peut être considéré en première approximation comme négligeable sur le sommet le moins affecté, et, évidemment plus fort en ortho qu'en para, serait en grande partie responsable du fait que la réactivité du sommet para du toluène est plus forte que celle du sommet ortho. Ingold a pu établir que si on prend la réactivité du benzène comme unité, celle du sommet para du toluène peut être représentée par le nombre 55 et celle du sommet ortho par le nombre 45 (22) ; le rapport de ces nombres peut nous donner en première approximation, en admettant la proportionnalité de l'augmentation des charges et de la réactivité, la grandeur relative de l'influence inductive de CH_3 sur la position ortho ; cet effet diminuera alors la charge en ortho de $0{,}007e$, et nous donnera le diagramme définitif ci-contre du toluène (fig. 78).

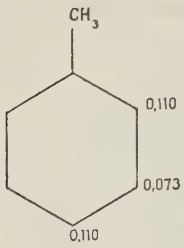


Fig. 77.

Afin de pouvoir appliquer facilement la méthode aux corps polynucléaires nous proposons en nous basant sur les considérations générales développées plus haut, le procédé suivant du calcul de l'effet d'un substituant sur le nuage électronique ; nous conserverons pour une molécule substituée les formules mésomères de la molécule non substituée avec les mêmes poids ; mais au lieu de compter un électron à chaque extrémité de la liaison ineffective, *nous définirons comme déplacement fondamental celui qui correspondrait à la présence des deux électrons a l'extrémité opposée au substituant* (dans le cas d'un substituant répulsif). Pour le benzène ce déplacement a une valeur de $0{,}073e$ et correspond au double de l'accroissement de charge en para du toluène. Le déplacement fondamental ainsi défini représente donc sensiblement le double de l'effet du méthyle. *Pour étendre la méthode aux autres substituants répulsifs il suffirait alors d'affecter le déplacement fondamental de coefficients convenables différents de 0,5 que l'on pourrait déterminer par exemple par l'étude comparative des réactivités chimiques des benzènes mono substitués. Pour les substituants attractifs tels que* NO_2, *il suffira d'affecter au déplacement fondamental un coefficient négatif.*

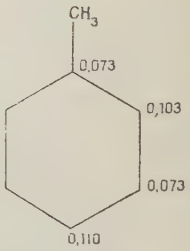


Fig. 78.

La méthode ne permet pas de définir l'influence sur les sommets adjacents au sommet substitué ; le calcul fait précédemment nous a donné un déplacement de 0,030 en ortho dans le cas du toluène. La diminution de l'apport moyen de charges sur la périphérie d'un hydrocarbure, quand le nombre de noyaux accolés augmente, a pu être déterminée quantitativement (19) et nous permet d'admettre que l'effet considéré est de l'ordre de $0{,}015e$ dans les hydrocarbures à quatre noyaux.

On voit immédiatement les avantages que présente notre méthode : nous dispensant de l'écriture des nouvelles formules mésomères, dues au substituant, et du calcul, très fastidieux et souvent inextricable de leurs poids relatifs, elle permet en restant en relation constante avec l'expérience de traduire quantitativement l'action des substituants sur divers points d'une molécule. La détermination de l'effet est rapide et les résultats satisfaisants pour l'interprétation des réactions.

Il faut signaler qu'un procédé analogue peut être utilisé dans le cas d'un hétéroatome comme l'azote de la pyridine par exemple.

L'azote produit un effet d'attraction sur les électrons et l'examen de la réactivité de la pyridine et de l'acridine nous permet d'admettre que le coefficient dont il faut affecter le déplacement fondamental est ici de l'ordre de — 1/2. Signalons que la concentration des charges au voisinage de l'azote introduit dans un cycle carboné a pu être vérifiée directement comme le montrent les beaux diagrammes d'isodensité obtenus par Robertson et ses collaborateurs (23).

Enfin, on peut montrer sur un exemple que la méthode permet de comprendre le mécanisme de certaines réactions très fines. E. Clar (24) indique les points où s'amorce l'attaque par l'anhydride phtalique dans les benzènes mono et diméthylés ; ces points sont indiqués par un cercle sur les figures ci-après. Nous donnons également pour chacune de ces substances les valeurs des charges aux sommets obtenues par notre méthode :

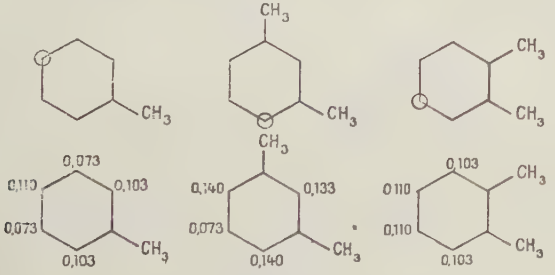


Fig. 79.

Le simple examen de ces figures montre que l'attaque commence dans chaque cas au sommet que nous obtenons effectivement le plus chargé.

CHAPITRE IV

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET POUVOIR CANCÉRIGÈNE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES CONDENSÉS

Considérations générales

La multiplicité des hydrocarbures aromatiques cancérigènes simples ou mono substitués, la diversité de leurs formes et de leurs activités, rendaient jusqu'ici impossible la construction d'une théorie unique capable de les englober tous, de faire ressortir et de préciser l'élément

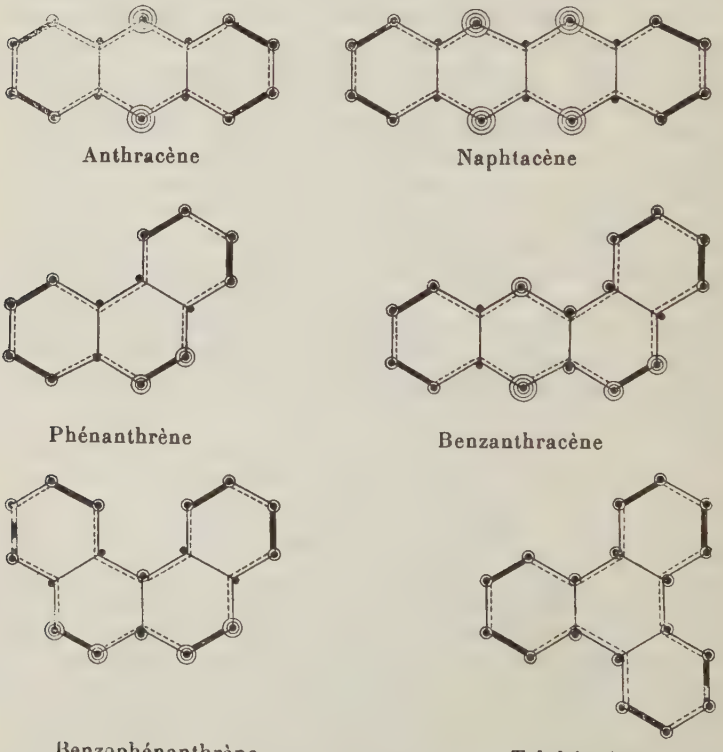


Fig. 80.

commun responsable de leur activité physiopathologique et d'expliquer d'une façon nette les différences dans le degré de cette activité. Le phénomène semblait tenir de la structure intime des molécules, dépendre de la configuration et d'interactions des différentes parties et par là-même échappait à nos investigations. Nous allons voir comment la méthode des diagrammes moléculaires, jointe à notre procédé de calcul de l'influence des substituants sur la répartition des électrons, nous a permis une étude approfondie de la structure électronique des molécules cancérigènes et l'établissement d'une relation précise entre cette structure et l'activité cancérigène de ces molécules (25).

Nous avons rassemblé ci-contre les diagrammes déjà donnés antérieurement pour six molécules, dont l'examen sera nécessaire à notre étude.

L'examen des diagrammes de ces corps, dont seul le benzophénanthrène est cancérigène, attire l'attention sur deux particularités :

a) Très fortes charges sur les carbones méso de l'anthracène, les carbones 5, 6, 11, 12 du naphtacène et les carbones 9 et 10 du benzanthracène.

b) L'existence dans les corps contenant le noyau phénanthrénique (présent dans la presque totalité des hydrocarbures polycycliques cancérigènes) d'une zone très fortement chargée située sur la région méso du phénanthrène et composée d'une liaison très chargée ayant à ses deux extrémités des sommets également très chargés. Nous l'appellerons désormais *région K* (1).

Le problème des sommets méso anthracéniques

La tentative de lier la charge des sommets méso anthracéniques au pouvoir cancérigène (idée de Schmidt) s'avère totalement infructueuse ; en effet :

1° Des corps comme l'anthracène, le naphtacène, le benzanthracène qui possèdent justement de grosses charges en méso ne sont pas cancérigènes.

2° Au contraire, des corps qui ne possèdent pas de points méso aussi chargés, comme par exemple le benzophénanthrène, sont actifs.

3° Tandis que l'anthracène lui-même n'est pas cancérigène, l'anthracène diméthylé en méso (ayant donc ces sommets masqués) l'est légèrement.

4° On ne peut pas dans cette hypothèse expliquer l'activité du dibenzofluorène par exemple.

---

(1) Il convient de signaler tout de suite que ce n'est pas la position de la région K qui importe mais son caractère spécifique. C'est une liaison aromatique fortement activée. Elle peut apparaître en d'autres points de la molécule et son action sera toujours la même.

5° La différence caractéristique entre les 5-6 benzacridines méthylées, en général inactives, et les 7-8 benzacridines méthylées, en général actives, reste inexplicable.

6° Dans une même famille de corps tels que les différents benzanthracènes mono ou polysubstitués, on ne parvient pas à établir une relation homogène entre le pouvoir cancérigène et la charge des sommets méso anthracéniques.

L'hypothèse des sommets méso comme points actifs des carbures cancérigènes étant donc écartée, nous avons déterminé pour un grand nombre de ces substances la charge de la région K précédemment définie, et comparé la variation de cette charge à la variation de l'activité de ces corps.

Le groupe des dérivés méthylés du 1-2 benzanthracène

Nous donnons ci-après la liste des corps étudiés avec les valeurs correspondantes de la charge de la région K ; le signe placé à côté de chaque corps indique approximativement son pouvoir cancérigène :

—	signifie	non	cancérigène	
+	»	peu	»	
++	»	assez	»	
+++	»	très	»	etc...

Pour les corps figurés ci-dessous, on constate que l'accroissement du pouvoir cancérigène est nettement proportionnel à la charge de la région K. Cette charge, faible pour les corps mono méthylés en 6, 7 et 8 augmente pour les méthylés en 9 ou 5, et est encore supérieure pour le dérivé 10 méthyl, suivant ainsi l'accroissement de l'activité cancérigène. Les corps méthylés sur la zone K elle-même ont une charge légèrement supérieure à celle que suggérerait leur activité physiopathologique : si l'on admet l'hypothèse d'un rôle joué par la région K dans la cancérisation, ce phénomène est immédiatement expliqué par l'encombrement dû à la présence du substituant sur cette zone elle-même.

Pour les dérivés polyméthylés, nettement plus actifs que les substances mono substituées, la charge de la région K est beaucoup augmentée et ceci dans un ordre suivi de près par l'accroissement du pouvoir cancérigène. C'est ainsi que le 9-10 diméthyl 1-2 benzanthracène, le plus fortement chargé (à l'exception du 4-10 diméthylé, substitué sur la région K elle-même), est le plus actif de tous les diméthylés. Pour les dérivés diméthylés dont un CH_3 se trouve sur

la région K elle-même, le phénomène d'encombrement stérique intervient de nouveau, diminuant légèrement leur pouvoir. Pour des corps possédant de très grosses charges électroniques résultant de nom-

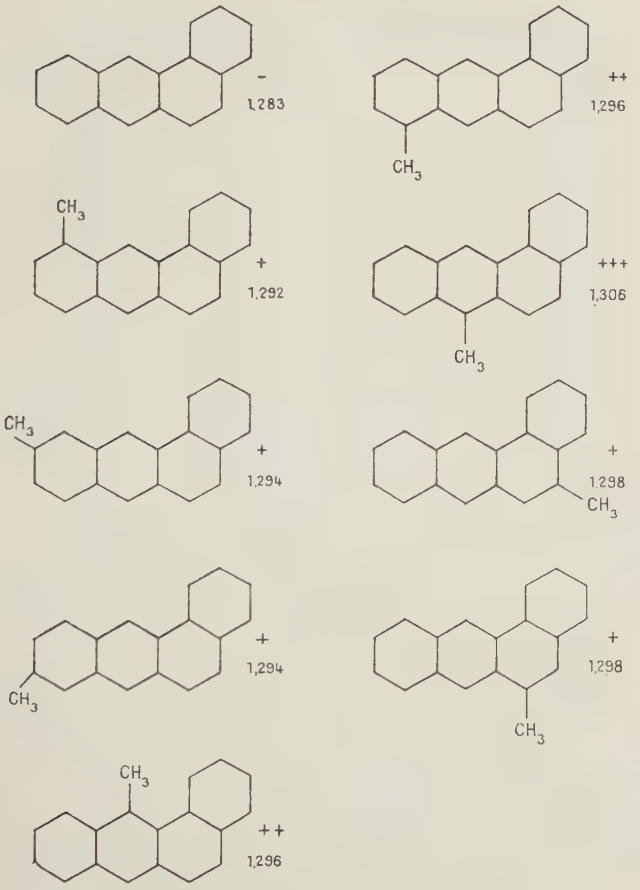


Fig. 81*a*.

breuses substitutions comme par exemple pour le 5-6-9-10 tétra méthyl 1-2 benzanthracène, on constate une diminution de l'activité cancérigène ; en effet, on conçoit facilement que pour ces molécules les chances d'action soient diminuées par deux effets simultanés : difficultés de cheminement dues à l'encombrement des substituants,

et peut-être aussi grande réactivité de la région K, exposant ces substances à des réactions chimiques avant qu'elles n'aient eu leurs chances d'action sur la cellule à cancériser. L'existence d'un seuil

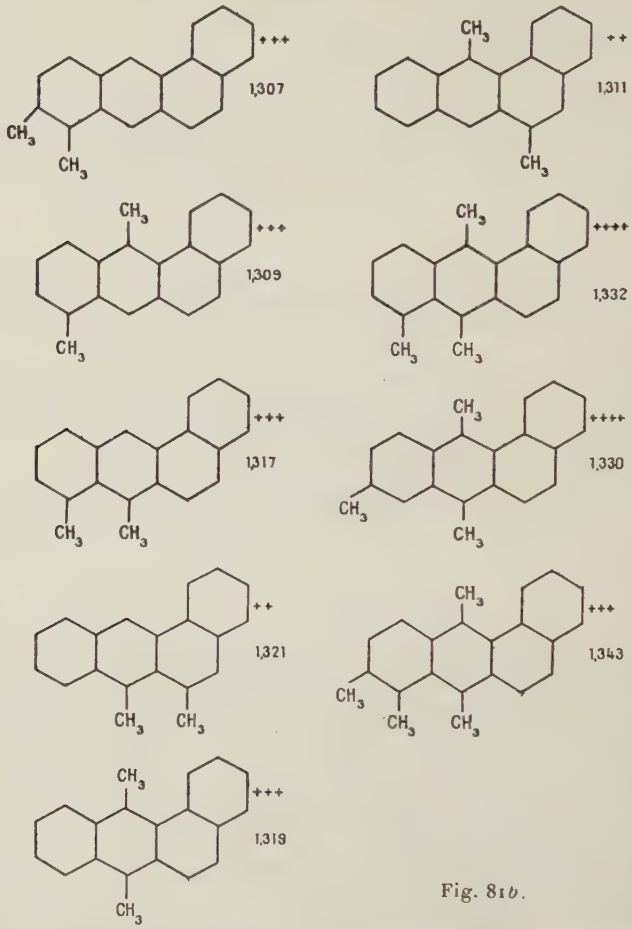


Fig. 81*b*.

supérieur de cancérisation, ou l'inhibition partielle de la résonance par suite de la proximité et du grand nombre des substituants sont également possibles.

Les dérivés méthylés des 5-6 et 7-8 benzacridines

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après les deux séries de benzacridines dont nous donnons les régions K et les activités.

SÉRIE DES BENZACRIDINES

7-8 benzacridines. *5-6 benzacridines.*

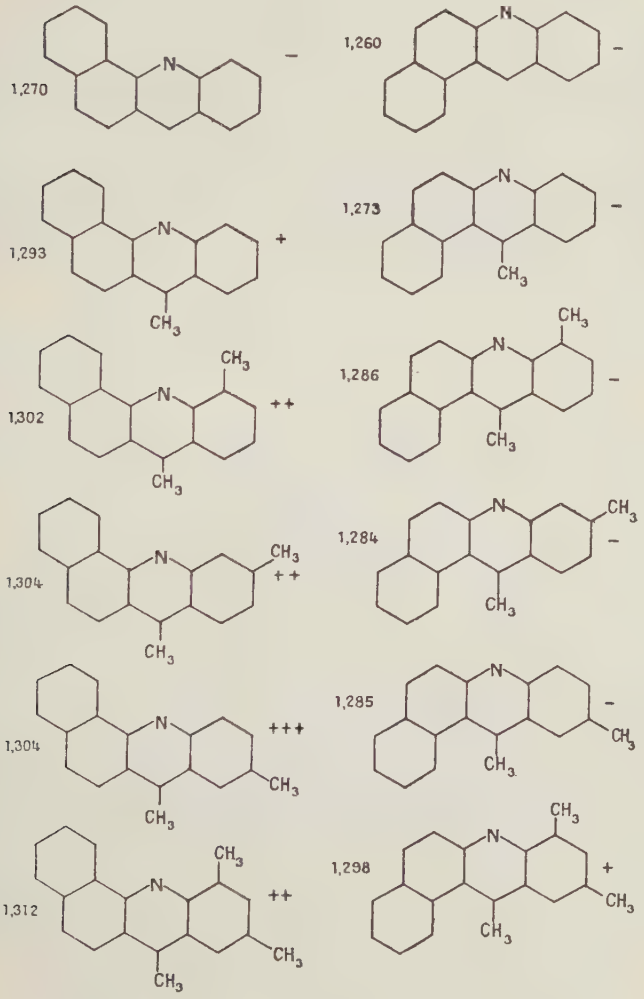


Fig. 82.

Il est remarquable de constater en examinant parallèlement ces deux séries de corps que les charges sur la région K donnent une explication parfaite de la différence fondamentale existant entre leurs

activités. En effet, l'azote a, dans les deux séries, une action dépréciatrice sur la charge de la région K, mais cette action est plus forte dans les 5-6 benzacridines que dans les 7-8 benzacridines, si bien que dans la première série, trois méthyles sont nécessaires pour obtenir une région K de charge supérieure à celle du benzanthracène, alors que dans la seconde série un seul méthyle en 10 suffit. En effet, aucune des 5-6 benzacridines ne possède d'activité cancérigène, sauf la triméthylée ; alors que dans la série des 7-8 benzacridines, le corps non méthylé est inactif, les autres sont actifs, leur pouvoir cancérigène croissant en même temps que la charge de la région K. Pour la 1-3-10 triméthyl 7-8 benzacridine on a une diminution de l'activité en même temps qu'un accroissement de charge : il s'agit ici du même phénomène que nous avons indiqué dans le cas du 5-6-9-10 tétra méthyl benzanthracène.

Autres dérivés du 1-2 benzanthracène

L'effet des radicaux homologues supérieurs du méthyle ne peut pas être évalué facilement quant à la grandeur numérique des déplacements qu'ils provoquent. Mais il est aisé d'observer qualitativement que leur action confirme notre hypothèse du parallélisme entre la charge de la région K et le pouvoir cancérigène.

On sait en effet que, quand on monte dans la série des homologues supérieurs du méthyle, l'effet d'hyperconjugaison (qui apporte des électrons sur la région K) diminue notablement, surtout quand on passe de CH_3 à C_2H_5. De plus, l'allongement de la chaîne accroît l'encombrement stérique. On peut donc prévoir une décroissance nette d'activité cancérigène quand on passe d'un carbure méthylé au dérivé éthylé correspondant, et ensuite une décroissance lente de cette activité quand on monte dans la série des homologues supérieurs. Effectivement on constate que le 9-10 diéthyl 1-2 benzanthracène et le 5 éthyl 1-2 benzanthracène ont une activité nettement inférieure à celle des dérivés méthylés correspondants :

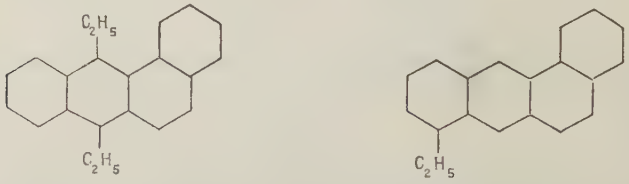


Fig. 83

9-10 diéthyl 1-2 benzanthracène 5 éthyl 1-2 benzanthracène

L'activité diminue quand dans la position 5 du benzanthracène on remplace C_2H_5 successivement par C_3H_7, C_4H_9, etc..., pour devenir nulle à partir de C_7H_{11}.

Groupe du méthyl cholanthrène

Le cas des corps très cancérigènes apparentés au méthyl cholanthrène, et celui du méthyl cholanthrène lui-même peuvent être étudiés rapidement avec une certaine approximation en assimilant l'action d'un diméthylène à celle de deux méthyles fixés aux points d'attache du diméthylène. Cette approximation est justifiée par le fait que le nombre et le genre des formules hyperconjuguées est le même dans les deux cas. L'action du diméthylène peut être inférieure puisque c'est un CH_2 qui se conjugue et non un CH_3, mais au point de vue de l'action cancérigène, ceci sera compensé par le fait que le méthyl cholanthrène présente un squelette plus stable et un empêchement stérique inférieur à celui qui existe dans le 5-6-10 triméthylbenzanthracène.

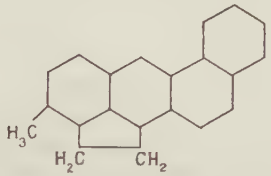


Fig. 84.

Méthyl cholanthrène

Examiné de cette façon la région K du méthyl cholanthrène est de l'ordre de 1,330*e*. Cette valeur correspond aux valeurs optima de la série du benzanthracène et l'on comprend facilement pourquoi ce corps se classe parmi les plus forts cancérigènes actuellement connus. On comprend de la même façon l'activité cancérigène du cholanthrène (ou 5-10 diméthylène), du 8-9 et du 4-10 diméthylène 1-2 benzanthracène. Et, fait confirmant notre théorie d'une façon frappante, le 3-4 diméthylène 1-2 benzanthracène ayant la région K entièrement cachée par le substituant n'est pas cancérigène.

Série du 3-4 benzophénanthrène

La même loi de parallélisme entre la charge de la région K et le pouvoir cancérigène s'applique aux dérivés du 3-4 benzophénanthrène qui, pour des raisons de symétrie possèdent deux régions K.

Série du 3-4 benzophénanthrène

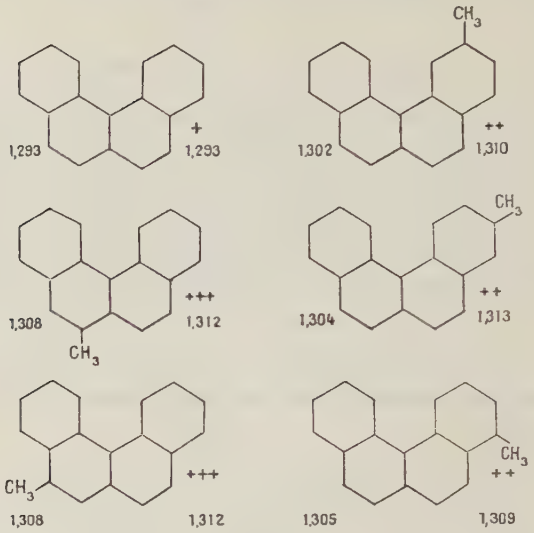


Fig. 85.

Les dérivés méthylés en 1 ou 2, les plus actifs, ont chacun deux régions assez fortes, la plus faible étant d'ailleurs masquée par le substituant, de sorte que c'est la plus forte qui agit essentiellement. Les dérivés méthylés en 6, 7 ou 8, moins actifs, mais dont le pouvoir cancérigène est encore assez appréciable, ont chacun deux régions l'une forte et l'autre plus faible. Aucune de ces régions n'étant masquée, les deux ont une égale probabilité de jouer leur rôle dans la cancérisation et l'activité de ces corps est ainsi diminuée par rapport à celle des dérivés méthylés en 1 ou 2.

Les hydrocarbures a cinq noyaux condensés

L'application de la méthode des diagrammes moléculaires s'arrête pour l'instant à l'étude des corps à quatre noyaux. Déjà le calcul du naphtacène tel que nous l'avons fait nécessite l'écriture de 764 formules, des superpositions et des calculs très longs qui ont demandé plusieurs mois ; dans le cas du 12-56 dibenzanthracène le nombre des formules di excitées seules est déjà de 2 070 et les tri excitées encore plus nombreuses (8 430) ne sont plus négligeables ; si bien qu'un calcul même approché de ce corps demanderait plus d'une année de

travail à tout un bureau de calculs. La détermination numérique des charges électroniques n'est donc pas faite pour les corps à cinq noyaux, mais nous allons voir qu'une étude qualitative de ces substances confirme d'une façon très nette la relation qui existe entre la région K et le pouvoir cancérigène.

Considérons d'abord les trois dibenzanthracènes figurés ci-dessous :

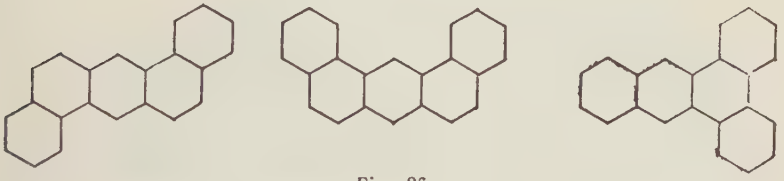


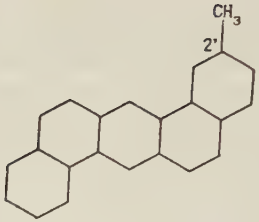
Fig. 86.

1-2-5-6 dibenzanthracène très cancérigène	1-2-7-8 dibenzanthracène peu cancérigène	1-2-3-4 dibenzanthracène non cancérigène

Bien que nous ne puissions pas déterminer numériquement les charges des régions K de ces corps nous pouvons néanmoins affirmer que le 1-2-7-8 dibenzanthracène doit être moins cancérigène que le 1-2-5-6 dibenzanthracène : en effet la considération des diagrammes de Svartholm et le calcul des charges avec des poids approchés permet de constater que le composé qui s'avère moins actif possède bien sur ses régions K une charge inférieure à celle du composé très actif.

De plus, il est évident dans le cadre de notre théorie que le 1-2-3-4 dibenzanthracène, n'ayant pas de région K, doit être totalement inactif.

Etant donné d'autre part que le 1-2-5-6 dibenzanthracène se classe parmi les substances les plus actives, il ne serait pas étonnant qu'une augmentation de la charge de ses régions K, par la fixation de substituants, provoque une diminution de son activité par un phénomène analogue à celui signalé dans le cas des benzanthracènes et benzacridines très chargées. En effet on constate que le 2′ méthyl et le 3′ méthyl 1-2-5-6 dibenzanthracène sont moins actifs que le corps non substitué.



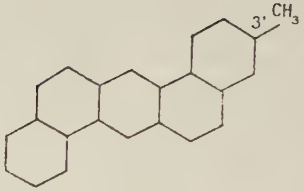
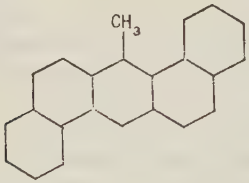


Fig. 87.

2' méthyl 1-2-5-6 dibenzanthracène peu actif

3' méthyl 1-2-5-6 dibenzanthracène peu actif

Dans le cas où le méthyle se trouve dans les positions 9 et 10 où il active le plus les régions K, le pouvoir cancérigène disparaît même totalement :



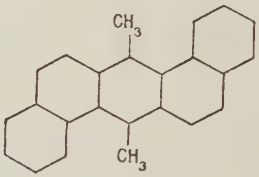
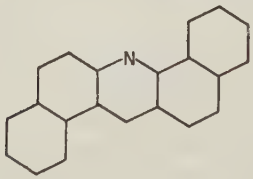


Fig. 88.

9 méthyl 1-2-5-6 dibenzanthracène inactif

9-10 méthyl 1-2-5-6 dibenzanthracène inactif

Notons également que la présence d'un azote en position 10, en provoquant une décharge des régions K diminue le pouvoir cancérigène ; celle de deux azotes en positions 9 et 10 le supprime complètement.



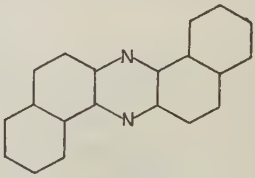


Fig. 89.

peu actif

inactif

Au contraire, lorsque l'action dépréciatrice d'un azote en position 9 est compensée par la présence d'un CH_3 en 10, le composé correspondant est très cancérigène :

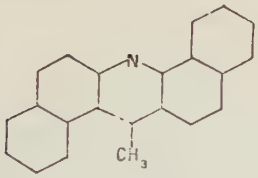


Fig. 90.
très actif

Signalons enfin que dans le cas de la 10 méthyl 1-2-7-8 dibenzacridine, l'apport de charge sur les régions K dû au méthyle étant supérieur au retrait de charge dû à l'azote, ce corps sera très cancérigène, d'une activité supérieure à celle du 1-2-7-8 dibenzanthracène.

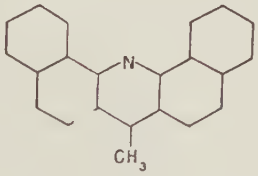


Fig. 91.

CONCLUSION

Ainsi, une étude approfondie et systématique de la répartition du nuage électronique dans les hydrocarbures aromatiques cancérigènes, sans aucune idée préconçue sur le processus même de la cancérisation, permet de déterminer une loi très stricte reliant l'activité de ces corps à la concentration des charges en certaines régions de leurs molécules. Dans un domaine, où, jusqu'ici, l'irrégularité semblait faire loi, la méthode des diagrammes moléculaires révèle des résultats surprenants par l'homogénéité et la continuité du phénomène observé.

On voit que l'apparition du pouvoir cancérigène est liée à l'existence, dans la molécule, d'une liaison aromatique activée, dont la charge doit dépasser une valeur-seuil égale à environ 1,29*e*. Au-dessus de ce seuil inférieur, le pouvoir cancérigène croît en même temps que la charge de la région K, au moins tant que cette charge n'est pas

trop grande, la précision de la méthode permettant de distinguer entre les différents degrés d'activité.

Il ressort donc nettement de cette étude qu'une liaison intime doit exister entre la région K et l'activité physiopathologique des substances examinées. On est conduit à admettre que la région K intervient réellement, d'une manière directe ou indirecte, dans le processus de la cancérisation. On peut imaginer qu'elle est le siège de multiples phénomènes d'interaction électronique entre l'hydrocarbure et une molécule de la cellule, interactions pouvant prendre les diverses formes d'action chimique (catalyse, addition, etc...); on peut admettre aussi qu'elle est le siège de perturbations énergétiques pouvant jouer un rôle dans l'origine du cancer.

*
* *

L'existence des substances antagonistes trouve facilement son interprétation dans le cadre des résultats exposés. En effet, on imagine aisément qu'un corps possédant une région K voisine du seuil, introduit dans l'organisme en même temps qu'une substance à région K forte, puisse, en entrant lui-même en interaction avec la molécule à cancériser, empêcher l'action du cancérigène. Les lois de la probabilité suffiraient donc à expliquer le phénomène d'inhibition. La région K, responsable de la cancérisation, jouerait aussi un rôle essentiel dans l'action des antagonistes. Une confirmation intéressante de ce point de vue se trouve dans le fait que les corps qui possèdent une région K très au-dessous du seuil, ne semblent pas avoir d'action antagoniste (1). On peut donc prévoir l'existence d'un seuil d'inhibition probablement très voisin du seuil de cancérisation.

*
* *

Nous osons espérer qu'un intérêt pratique ressortira de cette étude où nous avons essayé de réduire à un dénominateur commun les multiples hydrocarbures cancérigènes. Après la découverte des maladies microbiennes, il ne paraît pas impossible que nous soyons là en présence d'une « maladie électronique ». Et on peut espérer que la détermination des causes de la maladie contribuera à la formation d'une thérapeutique rationnelle.

---

(1) Communication verbale de M. Lacassagne.

BIBLIOGRAPHIE

1. Otto Schmidt. — *Zeitsch. f. Phys. Ch.*, **39** (1938), 59 ; **42** (1939), 83 ; **44** (1939), 185 ; **44** (1939), 193 ; *Naturwiss.*, **29** (1941), 146.
2. J. C. Slater. — *Physical Review*, **38** (1931), 1109.
3. L. Pauling. — *J. of Chem. Phys.*, **1** (1933), 280.
4. N. Svartholm. — *Arkiv f. Kem. Min. Geol.*, **15** A (1941), n° 13.
5. R. Daudel et A. Pullman. — *Comptes rendus*, **222** (1946), 663 ; *Journal de Phys.*, VII (1946), 59, 74 105.
6. Rumer. — *Göttingen Nachricht.* (1932), 337.
7. R. Daudel et A. Pullman. — *Comptes rendus*, **221** (1945), 599.
8. A. Pullman. — *Comptes rendus*, **222** (1946), 736.
9. G. W. Wheland. — *Journ. of Chem. Physics*, **3** (1935), 356.
10. Sherman. — *Journ. of Chem. Physics*, **2** (1934), 488.
11. C. V. Jonnson. — *Arkiv f. Kem. Min. Geol.*, **15** A (1941), n° 14.
12. Pauling et Wheland. — *Journ. of Chem. Phys.*, **1** (1933), 362.
13. A. et B. Pullman. — *Experientia* **2** (1946), 364.
14. A. Pullman et R. Daudel. — *Comptes rendus*, **221** (1945), 247.
15. R. Daudel et A. Pullman. — *Comptes rendus*, **222** (1946), 86.
16. A. Pullman et R. Daudel. — *Comptes rendus*, **222** (1946), 288.
17. J. M. Robertson. — *Proc. Royal Soc.*, **140** A (1933), 79.
18. Pauling et Sherman. — *J. of Chemic. Phys.*, **1** (1933), 679.
19. A. Pullman. — *Comptes rendus*, **222** (1946), 392. — B. Pullman. *Comptes rendus* **222** (1946), 1396.
20. R. Daudel. — *Comptes rendus*, **222** (1946).
21. J. M. Robertson. — *Proceedings* **142** A (1933), 659. — L. O. Brockway et Robertson. — *Annual Reports Chem. Soc.* (1939), 1324.
22. Stott. — *Electronic Theory and Chemical Reactions.*
23. Robertson, de Lange, Woodward. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171** A, 398.
24. E. Clar. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin (1941).
25. A. Pullman. — *Comptes rendus*, **221** (1945), 140 ; *Comptes rendus*, **222** (1946), 392 ; *Comm. à la Soc. de Biologie*, **139** (1945), 1056 ; *Bulletin du Cancer*, **33** (1946), 120.

Pour les données concernant l'activité cancérigène des substances examinées voir : A. Lacassagne : *Les cancers produits par des substances chimiques exogènes* (Hermann, éd.), 1946.

(*Travail effectué à l'Institut du Radium*).

THÉORIE DE L'HYDROLYSE DES SELS DE BASES FAIBLES

Par M. Henri GUITER

Si l'on dissout dans l'eau un sel d'acide fort et de base forte, AM, on constate l'ionisation de ce sel, c'est-à-dire l'apparition d'ions A^- et M^+.

Mais, si l'on fait la même opération avec un sel d'acide faible ou de base faible, on n'obtient pas tous les ions A^- ou M^+ que l'on semblerait être en droit d'attendre.

Dans le cas d'un sel d'acide faible, il apparaît des ions hydroxyles OH^- : tout se passe comme s'il y avait eu transfert d'un certain nombre de charges négatives d'anions A^- à des anions OH^-.

Dans le cas d'un sel de base faible, il apparaît des cations hydrogènes H^+ : tout se passe comme s'il y avait eu transfert d'un certain nombre de charges positives de cations M^+ à des cations H^+. C'est ce deuxième cas qui a fait plus spécialement l'objet de notre étude, et que nous avons cherché à illustrer d'exemples.

L'état de la solution est défini par deux facteurs : la concentration en ions H^+ et la concentration en ions M^+.

La concentration en ions H^+ est caractérisée par la valeur du pH correspondant. La concentration en ions M^+ se déduit des conditions de préparation de la solution étudiée ; par raison de symétrie, nous la caractériserons par la valeur du pM, c'est-à-dire du cologarithme de la concentration en équivalents-grammes de métal.

Notre méthode d'étude va consister à faire varier le pM et à mesurer chaque fois le pH correspondant. Les courbes représentatives du pH en fonction du pM sont toujours constituées par des segments de droite : dans un intervalle fini, le pH est une fonction linéaire du pM.

Nous faisons varier le pM en progression arithmétique de raison 0,3 ; autrement dit, nous pratiquons des dédoublements successifs de la solution saline étudiée. $\Delta p\mathrm{M} = \mathrm{C^{te}}$.

Les variations ΔpH correspondantes prennent des valeurs très différentes : les pentes des segments de droite représentatifs sont très

Ann. de Chim., 12e série, t. 2 (Janvier-Février 1947).

variables. Essayons de déduire qualitativement de cette constatation, la nature des divers produits d'hydrolyse possibles :

1° Si ΔpH est faible, il y a peu d'ions H^+ mis en jeu ; ils ne vont pas suffire à utiliser toutes les charges positives provenant des ions M^+ disparus. Il faudra donc s'attendre à obtenir comme produits d'hydrolyse des cations complexes.

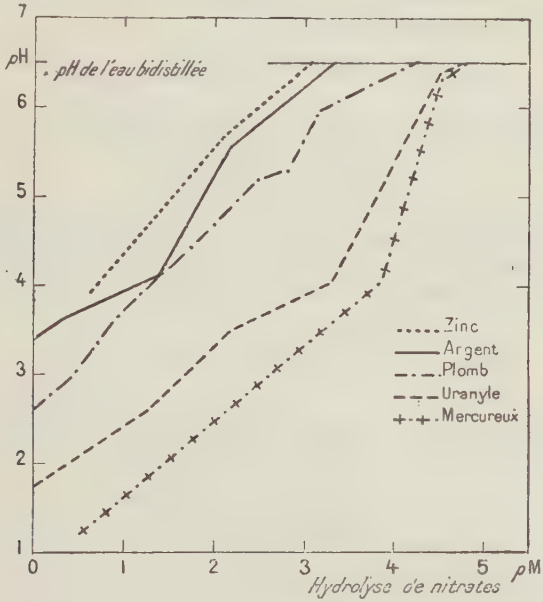


Fig. 1.

2° Si ΔpH est moyen, les ions H^+ mis en jeu suffisent à utiliser toutes les charges positives provenant des ions M^+. Les produits d'hydrolyse seront donc des molécules neutres.

3° Si ΔpH est grand, il y a beaucoup d'ions H^+ mis en jeu ; pour expliquer leur formation, les charges positives provenant des ions M^+ sont insuffisantes. Il faudra s'attendre à voir apparaître comme produits d'hydrolyse des anions complexes.

Pour pouvoir préciser quantitativement les conditions d'apparition de ces divers produits, nous avons été amenés à faire l'hypothèse suivante :

Les sels mis en jeu au cours de l'hydrolyse ne sont pas susceptibles d'une dissociation ionique partielle ; celle-ci est totale ou nulle.

Cette hypothèse de travail nous a permis de rendre compte d'une manière fort satisfaisante des divers exemples d'hydrolyse étudiés.

Cas d'un sel d'anion monovalent et de cation monovalent

La réaction la plus générale d'hydrolyse est du type :

(1) $$x\mathrm{A}^- + (x+y)\mathrm{M}^+ + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}x + y\mathrm{H}^+.$$

1° Le produit d'hydrolyse $\mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}x$ est ionisé en émettant x anions A^- et un cation complexe.

(2) $$(x+y)\mathrm{M}^+ + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{MOH})y\mathrm{M}x^{x+} + y\mathrm{H}^+.$$

Expérimentalement, nous avons toujours constaté dans ce cas $x = 0$.

(3) $$y\mathrm{M}^+ + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{MOH})y + y\mathrm{H}^+.$$

Il y a donc formation d'un hydroxyde non ionisé, plus ou moins polymérisé. Ce produit d'hydrolyse est neutre, si bien que le premier cas envisagé dans les généralités se confond ici avec le second.

Appliquons à l'équation (3) la loi d'action de masse :

$$\frac{[\mathrm{H}^+]^y \times [\mathrm{MOH}y]}{[\mathrm{M}^+]^y} = \mathrm{K}.$$

Mais :

$$[(\mathrm{MOH})y] = \frac{[\mathrm{H}^+]}{y},$$

d'où :

$$\frac{[\mathrm{H}^+]^{y+1}}{[\mathrm{M}^+]^y} = \mathrm{C^{te}}.$$

Prenons le cologarithme de cette expression :

$$(y+1)p\mathrm{H} = yp\mathrm{M} + \mathrm{C^{te}}.$$

Différencions :

$$(y+1)\Delta p\mathrm{H} = y\Delta p\mathrm{M}$$

$$\Delta p\mathrm{H} = \Delta p\mathrm{M}\,\frac{y}{y+1}.$$

Or, $\Delta p\mathrm{M}$ est toujours égal à 0,3 (log. 2), puisque nous pratiquons des dédoublements successifs de la solution saline. Par conséquent, pour $y = 1$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}15$; pour $y = 2$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}2$; pour $y = 3$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}225$; etc...

2° Le produit d'hydrolyse $\mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}x$ est ionisé en émettant x cations M^+ et un anion complexe ;

(4) $$x\mathrm{A}^- + y\mathrm{M}^+ + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y^{x-} + y\mathrm{H}^+.$$

Appliquons à cette équation (4) la loi d'action de masse.

$$\frac{[H^+]^y \times [A_x(MOH)_y{}^{x-}]}{[A^-]^x \times [M^+]^y} = K.$$

Mais $[A_x(MOH)_y{}^{x-}] = \frac{[H^+]}{y}$, d'après l'équation (4), et $[A^-] = [M^+]$ puisque nous avons mis en solution un sel neutre AM.

$$\frac{[H^+]^{y+1}}{[M^+]^{x+y}} = C^{te}.$$

En prenant le cologarithme :

$$(y+1)pH = (x+y)pM + C^{te}$$

et en différenciant :

$$(y+1)\Delta pH = (x+y)\Delta pM,$$

il vient :

$$\Delta pH = \Delta pM \frac{x+y}{y+1}.$$

Pour :

$y = 1$, $x = 1$, $\Delta pH = 0{,}3$; $y = 1$, $x = 2$, $\Delta pH = 0{,}45$;
$y = 1$, $x = 3$, $\Delta pH = 0{,}6$; etc...
$y = 2$, $x = 1$, $\Delta pH = 0{,}3$; $y = 2$, $x = 2$, $\Delta pH = 0{,}4$;
$y = 2$, $x = 3$, $\Delta pH = 0{,}5$; etc...

Rassemblons en un tableau, les valeurs calculées de ΔpH :

$y =$	1° Formation d'un hydroxyde neutre	$x =$	2° Formation d'un anion
1	0,15	1 2 3	0,3 0,45 0,6
2	0,2	1 2 3	0,3 0,4 0,5
3	0,225	1 2 3	0,3 0,375 0,45

Application à l'hydrolyse du nitrate d'argent.

Pour les titres (équivalents-g./litre) compris :

entre 1 et 0,5, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}2$

$$2\mathrm{Ag^+} + 2\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{AgOH})_2 + 2\mathrm{H^+}$$

entre 0,5 et 0,040, entre 0,007 et 0,001, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}15$

$$\mathrm{Ag^+} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{AgOH} + \mathrm{H^+}$$

entre 0,040 et 0,007, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}6$

$$3\mathrm{NO_3^-} + \mathrm{Ag^+} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{NO_3})_3\mathrm{AgOH^{---}} + \mathrm{H^+}.$$

Le pourcentage de sel hydrolysé est mesuré par le rapport $\frac{100 \times [\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{Ag^+}]}$, puisque l'apparition d'un ion $\mathrm{H^+}$ correspond à la disparition d'un ion $\mathrm{Ag^+}$ dans les équations.

Cette proportion de nitrate d'argent hydrolysé est extrêmement faible, de l'ordre de grandeur de quelques dix-millièmes. La valeur maxima est 18/10 000.

La concentration maxima en hydroxyde d'argent AgOH, dans l'essai 1, est 0,05 o/o de celle du nitrate d'argent en solution ($\Theta = 0{,}5$) soit une normalité de 0,00025. La masse d'hydroxyde correspondante est de $125 \times 0{,}00025$, soit 0,03125 g. par litre.

Cette solubilité, $2{,}5 \times 10^{-4}$ mol.-g./litre, est du même ordre que celle qui a été déterminée par d'autres expérimentateurs, $1{,}4 \times 10^{-4}$ [1] à $1{,}08 \times 10^{-4}$ [2] mol.-g./litre, bien qu'un peu plus élevée. Nous n'écartons pas l'hypothèse qu'une partie des produits d'hydrolyse soit à l'état colloïdal, l'existence d'une phase solide permettant de rendre compte des points anguleux constatés sur la courbe.

Dans l'anion complexe que nous sommes amenés à invoquer, $(\mathrm{NO_3})_3\mathrm{AgOH^{---}}$, l'argent se présente avec la coordinence 4.

Cas d'un sel d'anion monovalent et de cation divalent

La réaction générale devient ici :

$$(5)\quad x\mathrm{A^-} + \frac{x+y}{2}\mathrm{M^{++}} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\frac{x-y}{2} + y\mathrm{H^+} \qquad x \geqq y.$$

1° Le produit d'hydrolyse, $\mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\frac{x-y}{2}$, est ionisé en émettant x anions $\mathrm{A^-}$ et un cation complexe.

$$(6)\quad \frac{x+y}{2}\mathrm{M^{++}} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\frac{x-y}{2}^{x+} + y\mathrm{H^+}.$$

---

[1] Lévy. *Gazz. Chim. ital.* [2], 31 (1901), 1.
[2] Noyes et Kohr. *Z. physik. Chem.*, 42 (1902), 336.

Expérimentalement, nous avons toujours constaté dans ce cas $x = y$:

(7) $$y\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{MOH})y\,y+ + y\mathrm{H}+.$$

Appliquons la loi d'action de masse :

$$\frac{[(\mathrm{H}^+)]y \times [(\mathrm{MOH}^+)y]}{[\mathrm{M}^{++}]y} = \mathrm{K}.$$

En remarquant que $[(\mathrm{MOH}^+)y] = \frac{[\mathrm{H}+]}{y}$, en prenant le cologarithme, et en différenciant, il vient :

$$(y+1)\Delta p\mathrm{H} = y\Delta p\mathrm{M}$$

$$\Delta p\mathrm{H} = \Delta p\mathrm{M}\,\frac{y}{y+1}.$$

Pour :

$$y = 1, \Delta p\mathrm{H} = 0{,}15\,;\ y = 2,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}2\,;\ y = 3, \Delta p\mathrm{H} = 0{,}225\,;\ \text{etc.}$$

2° Le produit d'hydrolyse $\mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\,\frac{x-y}{2}$ n'est pas ionisé. Expérimentalement, nous avons encore constaté, dans ce cas, $x = y$

(8) $$y\mathrm{A}^- + y\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{AMOH})y + y\mathrm{H}^+.$$

Appliquons la loi d'action de masse.

$$\frac{[\mathrm{H}^+]y \times [(\mathrm{AMOH})y]}{[\mathrm{A}^-]y \times [\mathrm{M}^{++}]y} = \mathrm{K}$$

$$[(\mathrm{AMOH})y] = \frac{[\mathrm{H}+]}{y} \text{ et } [\mathrm{A}-] = 2\,[\mathrm{M}^{++}],$$

d'où, en prenant le cologarithme, et en différenciant

$$(y+1)\Delta p\mathrm{H} = 2y\Delta p\mathrm{M}$$

$$\Delta p\mathrm{H} = \Delta p\mathrm{M}\,\frac{2y}{y+1}.$$

Pour :

$$y = 1, \Delta p\mathrm{H} = 0{,}3\,;\ y = 2, \Delta p\mathrm{H} = 0{,}4\,;\ y = 3, \Delta p\mathrm{H} = 0{,}45 \text{ etc...};$$

3° Le produit d'hydrolyse, $\mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\,\frac{x-y}{2}$, est ionisé en émettant $\frac{(x-y)}{2}$ cations M^{++} et un anion complexe $\mathrm{A}.x(\mathrm{MOH})y^{(x-y)}$

(9) $$x\mathrm{A}^- + y\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}x(\mathrm{MOH})y^{(x-y)-} + y\mathrm{H}^+ \qquad x > y.$$

Appliquons la loi d'action de masse.

$$\frac{[H^+]^y \times [(A^x(MOH)^{y(x-y)-}]}{[(A^-)]^x \times [M^{++}]^y} = k$$

$$A^x(MOH)^{y(x-y)-} = \frac{[H^+]}{y} \text{ et } [A^-] = \frac{[M^{++}]}{2},$$

d'où :

$$\frac{[H^+]^{y+1}}{[M^{++}]^{x+y}} = C^{te}.$$

En prenant le cologarithme et en différenciant :

$$(y+1)\Delta pH = (x+y)\Delta pM$$

$$\Delta pH = \Delta pM \frac{x+y}{y+1}.$$

Pour :

$y = 1, x = 2, \Delta pH = 0{,}45$; $y = 1, x = 3, \Delta pH = 0{,}6$;
$y = 1, x = 4, \Delta pH = 0{,}75$; etc...
$y = 2, x = 3, \Delta pH = 0{,}5$; $y = 2, x = 4, \Delta pH = 0{,}6$; etc...
$y = 3, x = 4, \Delta pH = 0{,}525$; etc...

Rassemblons en un tableau les valeurs calculées de ΔpH :

$y =$	1° Formation d'un cation	2° Formation d'une molécule neutre	$x =$	3° Formation d'un anion
1	0,15	0,3	2 3 4	0,45 0,6 0,75
2	0,2	0,4	3 4	0,5 0,6
3	0,225	0,45	4	0,525

Nous retrouvons bien quantitativement, ce qu'un raisonnement sommaire nous avait permis de prévoir qualitativement dans notre introduction.

ΔpH faible accompagne la formation de cations,

ΔpH moyen accompagne la formation de molécules neutres,

ΔpH grand accompagne la formation d'anions.

Nous avons appliqué la théorie précédente à l'interprétation de l'hydrolyse de quelques sels d'anions monovalents et de cations divalents. Les méthodes employées et les résultats détaillés font l'objet d'une série de notes en cours de parution au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Application à l'hydrolyse du nitrate de plomb.

Pour les titres compris :

entre 0,86 et 0,43, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}2$

$$2\mathrm{Pb}^{++} + 2\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{PbOH}^+)_2 + 2\mathrm{H}^+.$$

entre 0,43 et 0,108, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}4$

$$2\mathrm{NO_3^-} + 2\mathrm{Pb}^{++} + 2\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{NO_3PbOH})_2 + 2\mathrm{H}^+.$$

entre 0,108 et 0,0034, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}3$

$$\mathrm{NO_3^-} + \mathrm{Pb}^{++} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{NO_3PbOH} + \mathrm{H}^+.$$

entre 0,0034 et 0,0001, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}15$

$$\mathrm{Pb}^{++} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{PbOH}^+ + \mathrm{H}^+.$$

sauf dans l'intervalle de titres :

0,0017 à 0,0008, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}6$

$$3\mathrm{NO_3^-} + \mathrm{Pb}^{++} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{NO_3})_3\mathrm{PbOH}^{--} + \mathrm{H}^+.$$

La fraction de sel hydrolysée est de quelques millièmes. Dans l'anion complexe, $(\mathrm{NO_3})_3\mathrm{PbOH}^{--}$, le plomb se présente avec la coordinence 4.

Application à l'hydrolyse du nitrate d'uranyle.

Pour les titres compris :

entre 1 et 0,062, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}2$

$$2\mathrm{UO_2}^{++} + 2\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{UO_2OH}^+)_2 + 2\mathrm{H}^+ ;$$

entre 0,062 et 0,008, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}3$

$$\mathrm{NO_3^-} + \mathrm{UO_2^{++}} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{NO_3UO_2OH} + \mathrm{H}^+ ;$$

entre 0,008 et 0,0005, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}15$

$$\mathrm{UO_2^{++}} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{UO_2OH}^+ + \mathrm{H}^+ ;$$

entre 0,0005 et 0,00003, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}6$

$$3\mathrm{NO_3^-} + \mathrm{UO_2^{++}} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{NO_3})_3\mathrm{UO_2OH}^{--} + \mathrm{H}^+.$$

La fraction de sel hydrolysée est de quelques centièmes.

Application à l'hydrolyse du nitrate mercureux.

Pour les titres compris :

entre 0,26 et 0,065, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}3$

$$NO_3^- + Hg_2^{++} + H_2O \rightleftarrows NO_3Hg_2OH + H^+ ;$$

entre 0,065 et 0,00015, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}25$

$$n Hg_2^{++} + n H_2O \rightleftarrows (Hg_2OH^+)_n n H^+$$

$n = 2$ ou 3 ;

entre 0,00015 et 0,000032, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}9$

$$n NO_3^- + Hg_2^{++} + H_2O \rightleftarrows (NO_3)_n Hg_2OH^{(n-1)-} + H^+$$

$n = 9$ ou 10.

La fraction de sel hydrolysée est de plusieurs dizièmes. Il en résulte une imprécision sur la valeur réelle de $\Delta p\mathrm{Hg_2}$, imprécision qui se traduit par l'indétermination du facteur n, malgré les corrections effectuées.

Les trois exemples précédents, mettant en jeu des sels faiblement, moyennement ou fortement hydrolysés, nous offrent des réactions des trois types prévus. En général, le monomère ou le produit ionisé sont obtenus pour des dilutions plus grandes que le polymère ou la molécule neutre. Les deux premières réactions du nitrate de plomb font seules exception à cette règle.

Application à l'hydrolyse du nitrate de zinc.

Pour les titres compris :

entre 0,2 et 0,0124, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}45$

$$3NO_3^- + 3Zn^{++} + 3H_2O \rightleftarrows (NO_3ZnOH)_3 + 3H^+ ;$$

entre 0,0124 et 0,00155, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}3$

$$NO_3^- + Zn^{++} + H_2O \rightleftarrows NO_3ZnOH + H^+.$$

La fraction de sel hydrolysée est de quelques dix-millièmes. Il semble ne se former que des produits neutres plus ou moins polymérisés.

Application à l'hydrolyse du chlorure de zinc.

Les phénomènes sont absolument identiques à ceux de l'hydrolyse du nitrate de zinc, et nous les avons interprétés de la même façon.

Pour les titres compris :

entre 0,2 et 0,0124, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}45$

$$3\mathrm{Cl}^- + 3\mathrm{Zn}^{++} + 3\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{ClZnOH})_3 + 3\mathrm{H}^+.$$

entre 0,0124 et 0,00155, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}3$

$$\mathrm{Cl}^- + \mathrm{Zn}^{++} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{ClZnOH} + \mathrm{H}^+.$$

Cas d'un sel d'anion divalent et de cation divalent

La réaction générale est ici :

$$(10)\quad \frac{x}{2}\mathrm{A}^{--} + \left(\frac{x+y}{2}\right)\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}\,\frac{x}{2}\,(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\,\frac{x-y}{2} + y\mathrm{H}^+$$

ou $x \geqq y$.

1° Le produit d'hydrolyse, $\mathrm{A}\,\frac{x}{2}\,(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\,\frac{x-y}{2}$ est ionisé en émettant $\frac{x}{2}$ anions A^- et un cation complexe :

$$(11)\quad \frac{x+y}{2}\,\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\,\frac{x-y}{2}^{x+} + y\mathrm{H}^+.$$

Dans ce cas, nous avons constaté expérimentalement $x = y$:

$$(12)\quad y\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{MOH})y^{y+} + y\mathrm{H}^+.$$

Ces équations (11) et (12) sont respectivement identiques aux équations (6) et (7), et c'est tout à fait naturel, puisque l'anion n'y intervient pas. Les résultats seront donc les mêmes :

$$\Delta p\mathrm{H} = \Delta p\mathrm{M}\,\frac{y}{y+1}.$$

Pour :

$y = 1$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}15$; $y = 2$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}2$; $y = 3$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}225$; etc.

2° Le produit d'hydrolyse, $\mathrm{A}\,\frac{x}{2}\,(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\,\frac{x-y}{2}$, n'est pas ionisé. Expérimentalement, nous avons encore constaté $x = y$.

$$(13)\quad \frac{y}{2}\,\mathrm{A}^{--} + y\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}\,\frac{y}{2}\,(\mathrm{MOH})y + y\mathrm{H}^+.$$

En appliquant la loi d'action de masse ($[\mathrm{A}^{--}] = [\mathrm{M}^{++}]$), en prenant le cologarithme de l'expression, et en différenciant, il vient :

$$(2y+2)\Delta p\mathrm{H} = 3y\Delta p\mathrm{M}$$

$$\Delta p\mathrm{H} = \Delta p\mathrm{M}\,\frac{3y}{2y+2}.$$

Pour :

$$y = 2,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}3\ ;\ y = 4,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}36\ ;\ y = 6,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}38\ ;\ \text{etc.}$$

3° Le produit d'hydrolyse, $\mathrm{A}\frac{x}{2}(\mathrm{MOH})y\mathrm{M}\frac{x-y}{2}$, est ionisé en émettant $\frac{x-y}{2}$ cations M^{++} et un anion complexe. $\mathrm{A}\frac{x}{2}(\mathrm{MOH})y^{(x-y)-}$:

$$(14)\qquad \frac{x}{2}\,\mathrm{A}^{--} + y\mathrm{M}^{++} + y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{A}\frac{x}{2}(\mathrm{MOH})y^{(x-y)-} + y\mathrm{H}^{+} \quad \text{ou } x > y.$$

Appliquons la loi d'action de masse, prenons le cologarithme et différencions :

$$(2y+2)\Delta p\mathrm{H} = (x+2y)\Delta p\mathrm{M}$$

$$\Delta p\mathrm{H} = \Delta p\mathrm{M}\,\frac{x+2y}{2y+2}\ .$$

Pour :

$y = 1,\ x = 4,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}45\ ;\ y = 1,\ x = 6,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}6$; etc.
$y = 2,\ x = 4,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}4\ ;\ y = 2,\ x = 6,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}5\ ;\ y = 2,\ x = 8,$
$\Delta p\mathrm{H} = 0{,}6$; etc.; $y = 3,\ x = 4,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}375,\ y = 3,\ x = 6,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}45\ ;$
$y = 3,\ x = 8,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}525$; etc. ; $y = 4,\ x = 6,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}42\ ;$
$y = 4,\ x = 8,\ \Delta p\mathrm{H} = 0{,}48$; etc.

Rassemblons en un tableau les valeurs calculées du $p\mathrm{H}$:

$y =$	1° Formation d'un cation	2° Formation d'une molécule neutre	$x =$	3° Formation d'un anion
1	0,15		4 6	0,45 0,6
2	0,2	0,3	4 6 8	0,4 0,5 0,6
3	0,225		4 6 8	0,375 0,45 0,525
4	0,24	0,36	6 8	0,42 0,48
5	0,25			
6	0,257	0,38	8	0,43

Application à l'hydrolyse du sulfate de zinc.

Pour les titres compris :

entre 0,2 et 0,025 et entre 0,0125 et 0,00390, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}3$

$$SO_4^{--} + 2Zn^{++} + 2H_2O \rightleftarrows SO_4(ZnOH)_2 + 2H^+ ;$$

entre 0,025 et 0,0125, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}6$

$$3SO_4^{--} + Zn^{++} + H_2O \rightleftarrows (SO_4)_3ZnOH^{=\,=\,-} + H^+,$$

Lors de la formation de l'anion complexe, $(SO_4)_3ZnOH^{=\,=\,-}$, la tétracoordinence du zinc se trouve respectée.

* * *

Les phénomènes d'hydrolyse présentent des aspects communs pour les divers sels étudiés.

Il semble que le produit d'hydrolyse le plus favorisé soit celui où le cation métal et l'hydroxyle s'associent en quantités équivalentes, c'est-à-dire $(MOH)y$ dans le cas d'un cation monovalent, $(AMOH)y$, ionisé ou non, dans le cas d'un cation divalent, les polymères se formant pour les concentrations élevées, le monomère pour les faibles concentrations.

Mais ces réactions sont accompagnées de faibles variations de *p*H, et, par conséquent, d'une augmentation rapide du pourcentage hydrolysé avec la dilution. Il en résulte une sorte de contrainte dont la solution va se libérer en se permettant une rapide augmentation de *p*H, et, pour cela, il est indispensable que prennent naissance des anions complexes ; le pourcentage hydrolysé diminue en même temps. Lorsqu'il a atteint une valeur assez faible, la réaction la plus favorisée peut reprendre à nouveau.

Les valeurs des constantes d'équilibre croissent lorsque les sels sont plus fortement hydrolysés. Par exemple les valeurs de K des nitrates relatives à la formation du dimère du monohydroxyde sont de $3{,}2 \times 10^{-11}$ pour l'argent (*p*M 0 à 0,3), $2{,}16 \times 10^{-8}$ pour le plomb (*p*M 0,1 à 0,4), $2{,}75 \times 10^{-6}$ pour l'uranyle (*p*M 0 à 1,2), $2{,}6 \times 10^{-3}$ pour le mercure (*p*M 1,2 à 3,8). Les valeurs relatives à la formation du monomère du produit neutre sont de 10^{-9} pour l'argent (*p*M 2,2 à 3), $6{,}9 \times 10^{-6}$ pour le plomb (*p*M 1 à 2,4), $4{,}9 \times 10^{-3}$ pour l'uranyle (*p*M 1,2 à 2,1), 8,8 pour le mercure (*p*M 0,6 à 1,2). Enfin, les valeurs de K relatives à la formation des anions complexes sont de $2{,}6 \times 10^{-3}$ pour l'argent (*p*M 1,4 à 2,2), 5,7 pour le plomb (*p*M 2,8 à 3,1), $2{,}3 \times 10^{5}$ pour l'uranyle (*p*M 3,4 à 5), 10^{30} pour le mercure (*p*M 3,8 à 4,5).

Sur les valeurs de ces systèmes de constantes, il est possible de baser une classification de la « force » des bases faibles.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE CERTAINS ACIDES α-CÉTONIQUES ALIPHATIQUES ET DE LEUR COMPORTEMENT VIS-A-VIS DU CYANURE DE BENZYLE :

DESCRIPTION ET PROPRIÉTÉS DE QUELQUES SEMI-NITRILES ACIDES ALCOOLS DE LA SÉRIE MALIQUE ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par M. J. SCHREIBER

INTRODUCTION

Au cours d'une série de recherches relatives à l'étude de la réactivité de certains acides α-cétoniques aromatiques sur des composés possédant des atomes d'hydrogène mobiles, M. le professeur P. Cordier a examiné particulièrement le comportement des acides benzyl- et phénylpyruviques vis-à-vis du cyanure de benzyle ([1],[2]) et également avec J. Moreau celui de l'acide phénylglyoxylique ([3]).

Ces travaux ont montré que ces acides α-cétoniques se condensent avec le cyanure de benzyle en milieu alcalin dans des conditions déterminées en donnant des semi-nitriles acides alcools de structure générale :

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\overset{\alpha}{C}H-CN \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad R-\overset{\beta}{C}(OH)-COOH \end{array}$$

([1]) P. Cordier, *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1427.
([2]) P. Cordier, *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 1412.
([3]) P. Cordier et J. Moreau, *C. R. Ac. Sc.*, **214** (1942), 621.

Suivant l'acide α-cétonique envisagé, on obtient ainsi avec l'acide phénylpyruvique ($R = C_6H_5 - CH_2$) le semi-nitrile α-phényl β-benzyl-hydroxysuccinique (ou semi-nitrile α-phényl β-benzylmalique), avec l'acide benzylpyruvique ($R = C_6H_5 - CH_2 - CH_2$) le semi-nitrile α-phényl β-phénoéthylmalique, avec l'acide phénylglyoxylique ($R = C_6H_5$) le semi-nitrile α-phényl β-phénylmalique. Ces nitriles acides alcools donnent lieu à la formation de différents composés issus de l'hydrolyse en milieu acide et permettent d'accéder aisément à des anhydrides maléiques disubstitués.

Nous nous sommes proposé de généraliser la réaction de formation de ces corps et en conséquence d'examiner le comportement du cyanure de benzyle vis-à-vis des acides α-cétoniques aliphatiques. Nous avons ainsi préparé un certain nombre de semi-nitriles acides alcools ; nous en avons précisé les meilleures conditions de formation et étudié les différents composés issus de leur hydrolyse ou de leur dégradation.

Cette étude nous a mis dans l'obligation de préparer quelques acides α-cétoniques aliphatiques et nous a ainsi amené à examiner leur mode d'obtention. Mis à part l'acide pyruvique dont la préparation est classique nous nous sommes arrêté pour les homologues supérieurs *à la méthode la plus ancienne de Wislicenus* (1) dont nous avons pu améliorer la réalisation ; nous avons isolé au cours de cette étude certains composés intermédiaires dont la nature nous a permis de préciser les différents stades de l'hydrolyse des esters alcoyloxalacétiques.

C'est l'ensemble de ces recherches et leurs résultats qui sont exposés dans ce travail.

Notre étude est divisée en quatre chapitres, chacun d'eux a été scindé en deux parties : dans la première nous indiquons en les analysant et critiquant les méthodes que nous avons employées ainsi que les résultats auxquels nous sommes parvenus ; la deuxième partie est consacrée à la description détaillée de nos expériences et des corps que nous avons obtenus.

CHAPITRE PREMIER. — *Préparation des acides α-cétoniques aliphatiques.*

A) Acide pyruvique.

B) Application de la méthode de Wislicenus à la préparation des acides méthylpyruvique, éthylpyruvique et isopropylpyruvique.

C) Etude critique de l'hydrolyse des esters alcoyloxalacétiques.

Condition d'obtention et d'isolement de composés intermédiaires : anhydrides alcoyloxalacétiques ; leur transformation en acides α-cétoniques correspondants.

(1) W. WISLICENUS, *Ann. Chem.*, 246 (1888), 306.

Chapitre II. — *Condensation de chacun de ces acides α-cétoniques avec le cyanure de benzyle.*

Conditions d'obtention des semi-nitriles phénylmaliques substitués correspondants.

Chapitre III. — *Etude de l'hydrolyse des semi-nitriles phénylalcoylmaliques par l'acide chlorhydrique.*

Chapitre IV. — *Etude de l'hydrolyse des semi-nitriles phénylalcoylmaliques par l'acide sulfurique.*

CHAPITRE PREMIER

Partie théorique.

PRÉPARATION DES ACIDES α-CETONIQUES ALIPHATIQUES

A. — Acide pyruvique

Pour la préparation de cet acide nous nous sommes adressé à la méthode indiquée par Simon [1] et basée sur l'action déshydratante du bisulfate de potassium sur l'acide tartrique. L'acide pyruvique ainsi obtenu titre 96 o/o. Nous l'avons toujours utilisé de distillation récente, cet acide donnant naissance à la longue à un produit de condensation bimoléculaire [2] et [3].

B. — Acides méthylpyruvique, éthylpyruvique et isopropylpyruvique

Pour préparer ces acides homopyruviques, nous nous sommes adressé à la méthode préconisée par Wislicenus dès 1888 et qui lui permit en collaboration avec E. Arnold de préparer les acides méthylpyruvique [4] et éthylpyruvique [5]. Nous avons réussi par la même méthode la préparation de l'acide isopropylpyruvique.

---

[1] Simon, *Bull. Soc. Chim.* [3], **13** (1895), 335.
[2] De Jong, *Ann. Chem.*, **319** (1901), 121.
[3] L. Wolf, *Ann. Chem.*, **305** (1899), 154.
[4] Wislicenus et E. Arnold, *Ber. d. chem. Gesells.*, **20/3** (1887), 3394.
[5] E. Arnold, *Ann. Chem.*, **246** (1888), 329.

Le principe de la méthode repose sur la condensation des esters avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, on obtient ainsi des esters alcoyloxalacétiques : $C_2H_5O_2C - CH(R) - CO - CO_2C_2H_5$ qui par hydrolyse en milieu acide et décarboxylation donnent naissance aux acides α-cétoniques $R - CH_2 - CO - COOH$.

On fait réagir une molécule d'éthylate de sodium sur une molécule d'oxalate d'éthyle au sein de l'éther anhydre, il y a échauffement du mélange probablement dû à la formation du composé d'addition représenté par la formule suivante : $C_2H_5O_2C - C(OC_2H_5)_2 - ONa$ [1], soluble dans l'éther.

On obtient finalement une solution trouble à laquelle on ajoute une molécule d'ester, par exemple : ester acétique dans le cas de la préparation de l'acide pyruvique ; il y a précipitation du sel de sodium de l'ester oxalacétique suivant la réaction :

$$C_2H_5O_2C - C(OC_2H_5)_2 - ONa + CH_3 - COOC_2H_5 \rightarrow 2C_2H_5OH + C_2H_5O_2C - CH = C(ONa) - CO_2C_2H_5.$$

Comme Wislicenus l'avait fait remarquer cette dernière réaction est lente, on peut l'accélérer en chauffant la solution éthérée. Le précipité obtenu est plus faible quand on opère avec le propionate d'éthyle ; on ne peut même plus l'isoler par filtration dans le cas du butyrate d'éthyle.

L'éthylate de sodium privé d'alcool donne les meilleurs résultats. En utilisant le sodium au lieu de l'éthylate les résultats sont moins bons : des essais de condensation en présence de pipéridine n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Le dérivé sodé de l'ester oxalacétique traité par une solution acide, libère celui-ci qui surnage la solution. On peut le distiller sous pression réduite ; Wislicenus a ainsi préparé l'ester oxalacétique [2] et E. Arnold les esters méthyl et éthyloxalacétiques [3].

Nous avons réussi à isoler l'ester isopropyloxalacétique. Ces esters sont très sensibles aux agents alcalins comme le faisait déjà remarquer Wislicenus : « le séchage des solutions éthérées par le carbonate de potassium n'est pas avantageux car il s'en dissout toujours un peu et la distillation amène la décomposition presque complète du produit » [4].

---

(1) L. Claisen, *Ber. d. chem. Gesells.*, 20/1 (1887), 651.
(2) Wislicenus, *Ber. d. chem. Gesells.*, 20/3 (1887), 3392.
(3) E. Arnold, *Ann. Chem.*, 246 (1888), 329.
(4) Wislicenus, *Ann. Chem.*, 246 (1888), 306.

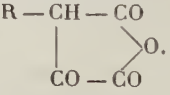
Pour obtenir les acides homopyruviques ces auteurs réalisent simultanément l'hydrolyse et la décarboxylation des esters oxalacétiques au moyen de l'acide sulfurique au dixième et à chaud :

$$C_2H_5O_2C-CH(R)-CO-CO_2C_2H_5 + OH_2 \rightarrow 2C_2H_5OH + R-CH_2-CO-COOH + CO_2$$

puis ils extraient au moyen de l'éther les acides α-cétoniques et les distillent.

Les auteurs ont ainsi préparé les acides pyruvique et méthylpyruvique, ils n'ont pas réussi à isoler l'acide éthylpyruvique. Nous avons constaté que dans ce procédé l'on se heurtait à des difficultés d'isolement de l'acide α-cétonique ; en effet les acides homopyruviques sont très solubles dans l'eau jusqu'au terme en C_6 et l'extraction au moyen de l'éther est longue et très incomplète comme l'ont d'ailleurs justement remarqué L. Bouvault et R. Locquin (1).

Ce dernier auteur a décrit dans sa thèse (2) une méthode générale de préparation des acides homopyruviques, mais l'inconvénient précité ne lui a pas permis d'isoler les premiers termes de la série, de sorte que sa méthode n'est applicable qu'à partir de l'acide isopropylpyruvique. Dans le but d'éviter cet écueil nous avons essayé l'hydrolyse des esters oxalacétiques avec de l'acide chlorhydrique concentré ; en effet dans le cas de l'ester oxalacétique Simon a obtenu de bons résultats (3). Mais l'ester méthyloxalacétique et ses homologues supérieurs ne sont pas miscibles à l'acide concentré et l'hydrolyse n'a pas lieu. Par contre l'acide sulfurique concentré et froid qui donne avec ces esters des mélanges homogènes réalise l'hydrolyse. Il se forme en 48 heures un précipité cristallin dont l'abondance varie suivant qu'il s'agit des esters méthyl-, éthyl- ou isopropyloxalacétiques. Le précipité isolé est l'anhydride alcoyloxalacétique correspondant :



Ces anhydrides présentent des analogies avec l'anhydride phényloxymaléique obtenu par M. J. Bougault (4) en faisant agir de l'acide sulfurique concentré sur l'ester cyané $C_6H_5-CH(CN)-CO-COOC_2H_5$. Cet auteur a fait une étude approfondie de ce composé et précisé avec Mlle B. Leroy (5) certaines propriétés intéressantes.

(1) L. Bouvault et R. Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1904), 1146.
(2) *Thèse Doct. ès Sciences Phys. Paris* (1904).
(3) Simon, *C. R. Ac. Sc.*, **137** (1903), 855.
(4) L. Bougault, *C. R. Ac. Sc.*, **162** (1916), 760.
(5) *Thèse Doct. Univ. Paris*, Mention Pharm. (1932).

Nous n'avons trouvé aucun corps correspondant de la série aliphatique décrit dans la littérature.

L'isolement de ces anhydrides permet d'accéder facilement aux acides α-cétoniques correspondants. En effet dissous dans très peu d'eau et chauffés à 70° au B. M. ces corps se transforment *quantitativement* en acides α-cétoniques, suivant l'équation :

$$\begin{array}{l} R - CH - CO \\ \quad\quad\quad\

Nous remarquons que le fait de dissoudre l'ester oxalacétique dans une solution de carbonate de potassium à 25 o/o permet la séparation de l'oxalate d'éthyle et de l'ester aliphatique; par contre la solution alcaline entraîne de notables quantités d'acide oxalique provenant de la décomposition de l'oxalate d'éthyle au contact de l'acide sulfurique. D'autre part ces esters sont très sensibles aux agents alcalins qui les décomposent suivant la réaction :

$$C_2H_5O_2C - CH(R) - CO - CO_2C_2H_5 + 3KOH \rightarrow R - CH_2 - COOK + (COOK)_2 + 2C_2H_5OH.$$

Nous avons constaté expérimentalement qu'au bout de 12 heures de contact, une solution d'ester dans le carbonate de potassium à 25 o/o ne restitue par acidification plus trace du produit initial. Nous avons également remarqué qu'il était préférable au lieu d'épuiser la solution éthérée par une solution de carbonate de potassium à 25 o/o, de la laver simplement avec une solution de bicarbonate de potassium, ce qui élimine l'acide oxalique, puis de fractionner sous pression réduite. Ainsi passe d'abord l'ester aliphatique que l'on récupère puis un peu d'oxalate d'éthyle et enfin l'ester alcoyloxalacétique qui bout bien plus haut. C'est de cette manière que nous avons opéré dans la préparation des esters éthyl- et isopropyloxalacétiques.

Pour accéder aux acides homopyruviques correspondants F. Adikes et G. Andresen effectuent l'hydrolyse et la décarboxylation des esters alcoyloxalacétiques bruts, par six volumes d'acide chlorhydrique au tiers à l'ébullition et en brassant énergiquement pendant 6 heures. Ils précipitent ensuite les acides α-cétoniques à l'état de sels de baryum ou de calcium, déplacent les sels recueillis par filtration, avec de l'acide sulfurique et épuisent la solution sulfurique avec de l'éther.. Les auteurs ont essayé l'hydrolyse et la décarboxylation au moyen de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique à 84 o/o, de l'acide formique anhydre et de la potasse sans obtenir de meilleurs résultats qu'avec l'acide chlorhydrique au tiers.

Le procédé que nous utilisons est donc plus simple, donne d'aussi bons résultats et permet l'isolement des anhydrides alcoyloxalacétiques intermédiaires.

Partie expérimentale.

PRÉPARATION DES ACIDES α-CÉTONIQUES ALIPHATIQUES

A. — Acide pyruvique

Nous avons utilisé la méthode de Simon (1).

B. — Acide méthylpyruvique. $CH_3 — CH_2 — CO — CO_2H$ ($C_4H_6O_3$).

1) *Préparation de l'éthylate de sodium privé d'alcool.* — Wislicenus avait préparé ce corps à partir de sa solution alcoolique par distillation de l'excès d'alcool et séchage à 200° dans un courant d'hydrogène. Nous avons préféré nous adresser à la méthode indiquée par J. W. Brühl (2). On pulvérise un atome-gramme de sodium dans 1/4 de litre de xylol bouillant en agitant énergiquement jusqu'à ce que la température soit inférieure au point de fusion du sodium. Puis on munit le ballon d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique étanche, et d'une ampoule pour laisser couler le liquide et on ajoute une molécule d'alcool anhydre en agitant énergiquement et refroidissant. Quand la réaction est calmée on chauffe encore 1/2 heure pour dissoudre tout le sodium. On filtre et on essore sur Büchner; on conserve l'éthylate sous l'éther anhydre.

2) Pour préparer le propionate d'éthyle nous avons utilisé la méthode décrite par A. Bogojawlensky et J. Narbutt (3), qui le fournit avec un rendement de 60 o/o, E = 100°.

3) *Préparation de l'ester méthyloxalacétique.* — On utilise la méthode de Wislicenus précédemment décrite. On met dans un grand matras surmonté d'un bon réfrigérant à reflux, 59 g. d'éthylate de sodium avec 500 g. d'éther anhydre, on ajoute par petites portions et en refroidissant 126 g. d'oxalate d'éthyle ; il y a dissolution avec léger échauffement, puis on ajoute 88 g. de propionate d'éthyle et on chauffe 3 heures à l'ébullition au B. M.

Après refroidissement le tout se prend en masse ; on filtre et on

---

(1) Simon, *Bull. Soc. Chim.* [3], **13** (1895), 335.
(2) Brühl, *Ber. d. chem. Gesells.*, 37/2 (1904), 2066.
(3) A. Bogojawlensky et J. Narbutt, *Ber. d. chem. Gesells.*, **38**/3 (1905), 3344.

essore le dérivé sodé de l'ester méthyloxalacétique formé puis on le traite par un excès d'acide sulfurique au dixième, on décante l'huile surnageante, on la sèche sur chlorure de calcium et on la distille sous pression réduite. On recueille la fraction qui passe entre 131° et 133° sous 23 mm. de mercure. Rendement en ester pur 50 o/o.

Nous avons aussi utilisé une méthode un peu simplifiée et qui donne d'aussi bons résultats. On se sert directement d'éthylate de sodium conservé dans le xylol et on y ajoute l'oxalate d'éthyle, puis le propionate d'éthyle. On chauffe 3 heures au B. M. à 50°, on laisse refroidir et on ajoute un excès d'acide sulfurique au dixième en refroidissant énergiquement. On décante rapidement, on lave la solution xylolée avec une solution de bicarbonate de sodium, on la dessèche sur du chlorure de calcium et on distille sous pression réduite. Il passe d'abord un peu d'alcool puis du xylol, de l'oxalate d'éthyle et enfin l'ester méthyloxalacétique, E = 109° sous 4 mm. de mercure.

Propriétés. — Liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. $E_{18} = 126°$ en accord avec Cox. Mc. Elvain [1] ($E_{19} = 127°$). Il donne avec le perchlorure de fer dilué, en solution alcoolique, une intense coloration rouge violacé mettant ainsi en évidence une structure énolique. Il se trouve être sans doute en équilibre céto-énolique :

$$C_2H_5O_2C - CH(CH_3) - CO - CO_2C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_5O_2C - C(CH_3) = C(OH) - CO_2C_2H_5$$

avec prédominance de forme énolique, comme le prouvent les mesures d'indice de réfraction moléculaire : $D_4^{16} = 1{,}0970$; $N_D^{17} = 1{,}4350$. R. M. trouvé 48,08 ; calculé : forme cétonique 47,13 ; forme énolique 48,07.

Il est insoluble dans les bicarbonates alcalins, par contre soluble dans les carbonates, mais il s'altère par un contact trop prolongé. Il présente une faible acidité à la phénolphtaléine ce qui permet de le doser acidimétriquement : 0,343 g. sont neutralisés par 16,9 cm³ de NaOH N/10 ; d'ou P. M. 202 au lieu de 204,1 calculé.

Simon avait déjà signalé l'acidité de l'ester oxalacétique [2] et Mme Carles-Buvat au cours d'un travail sur l'acide oxalacétique a précisé que l'ester était titrable en présence de phénolphtaléine [3].

4) *Hydrolyse de l'ester méthyloxalacétique.* — Nous avons effectué l'hydrolyse en milieu sulfurique concentré de la manière suivante : on mélange en refroidissant : ester méthyloxalacétique 50 g. avec

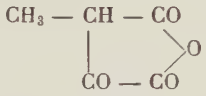
(1) Cox. Mc. Elvain, *Org. Synth.*, **17** (1937), 54.
(2) Simon, *C. R. Ac. Sc.*, **138** (1904), 1506.
(3) *Thèse Doct. Univers. Strasbourg*, Mention Pharm. (juin 1945), 20.

acide sulfurique (D = 1,83) 50 g. et on laisse reposer 48 heures à la température du laboratoire ; au bout de ce temps il s'est formé dans la solution un gros précipité cristallin. On filtre sur verre poreux, on essore et on lave rapidement au benzène ou au chloroforme anhydre. On recueille ainsi 18 à 20 g. d'anhydride méthyloxalacétique que l'on peut recristalliser dans le benzène bouillant.

On peut aussi, si l'on se contente de rendements moindres, porter la solution sulfurique de l'ester au B. M. à 85° pendant 1 heure, on refroidit ensuite le mélange énergiquement ; l'anhydride cristallise et l'on continue comme il est indiqué précédemment.

Espérant améliorer encore les rendements de l'hydrolyse sulfurique, nous avons remplacé l'acide sulfurique à 93 o/o par de l'acide à 100 o/o, ou même par de l'acide chargé en SO_3, mais nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats.

Le corps obtenu est bien l'anhydride méthyloxalacétique :

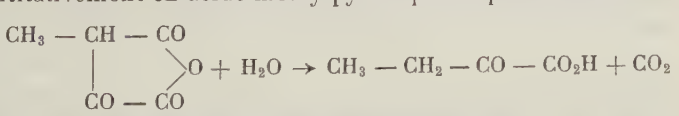


Trouvé o/o : C, 47,2 ; H, 3,19. Calculé o/o : C, 46,9 ; H, 3,12.

Dosé acidimétriquement par retour, il fonctionne comme un diacide : 0,160 g. sont neutralisés par 24,9 cm³ de HONa N/10 ; P. M, trouvé 129 au lieu de 128 calculé.

Il fond à 113° et peut être distillé sous pression réduite sans décomposition. $E_3 = 132°$. Il donne en solution alcoolique avec une goutte de perchlorure de fer une intense coloration rouge violet. Par ses propriétés il se rapproche de l'anhydride phénylhydroxymaléique préparé par J. Bougault (1) et étudié par Blanche Leroy (2). Il est insoluble dans le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est hygroscopique et peu stable à l'air libre.

Dissous dans l'eau et chauffé au B. M. bouillant il se transforme quantitativement en acide méthylpyruvique d'après la réaction :



0,199 g. d'anhydride ont ainsi exigé après ébullition douce dans 20 cm³ d'eau, 9,4 cm³ de NaOH N/10 en présence de phtaléine, ce qui correspond à 95,9 mg. d'acide méthylpyruvique au lieu de 94,8 calculés.

(1) J. Bougault, *C. R. Ac. Sc.*, 162 (1916), 760.
(2) *Thèse Doct. Univers. Paris*, Mention Pharm. (1932).

5) *Préparation de l'acide méthylpyruvique* ($C_4H_6O_3$). — On dissout 100 g. d'anhydride méthyloxalacétique dans 50 g. d'eau et on porte 3 heures au B. M. à 80°; au bout de ce temps l'effervescence due au dégagement de CO_2 est terminée. On épuise la solution aqueuse deux fois avec de l'éther, on distille l'éther après l'avoir desséché sur sulfate de sodium puis sur chlorure de calcium fondu.

Après avoir chassé la plus grande partie de l'éther on continue la distillation sous une pression de 8 mm. de mercure. On recueille l'acide sous forme cristallisée baignant dans très peu de liquide. Les cristaux fondent à 38° en accord avec Van der Sleen (1) et Barré (2). En solution alcoolique le perchlorure de fer dilué donne une coloration brun verdâtre peu intense (3). Nous avons obtenu ainsi 60 g. d'acide pur, ce qui correspond à un rendement de 75 o/o.

En présence de phénolphtaléine 0,152 g. sont neutralisés par 14,85 cm³ de HONa N/10; d'où P. M. 103 au lieu de 102 calculé.

C. — Acide éthylpyruvique. $C_2H_5 - CH_2 - CO - CO_2H$ ($C_5H_8O_3$).

1) L'éthylate de sodium nécessaire est préparé comme dans le cas de l'acide méthylpyruvique.

2) Le butyrate d'éthyle est préparé de manière analogue au propionate d'éthyle en tenant compte du changement de poids moléculaire. Au départ de 250 g. d'acide butyrique on recueille 200 g. d'ester distillant à 120°.

3) *Ester éthyloxalacétique* ($C_{10}H_{16}O_5$). — On met dans un grand matras, surmonté d'un bon réfrigérant à reflux, 118 g. d'éthylate de sodium en suspension dans 1 litre d'éther anhydre, on ajoute par petites portions et en refroidissant 235 g. d'oxalate d'éthyle, il y a dissolution avec léger échauffement, puis on ajoute 200 g. de butyrate d'éthyle, on porte au B. M. et on chauffe jusqu'à ébullition douce de l'éther pendant 10 heures. On laisse refroidir, il s'est déposé un léger précipité brun de dérivé sodé de l'ester éthyloxalacétique; mais la majeure partie reste en solution. On traite alors le mélange par de l'acide sulfurique au dixième en refroidissant énergiquement; on décante la couche éthérée que l'on lave soigneusement avec une solution de bicarbonate de sodium; puis on dessèche sur sulfate de sodium et chlorure de calcium et on distille sous pression réduite. Il passe d'abord le butyrate d'éthyle qui n'a pas réagi et que l'on récupère ainsi, un peu d'oxalate d'éthyle et enfin l'éthyloxalacétate d'éthyle. $E_{10} = 126°$. On recueille ainsi 200 g. de produit, le rendement est donc d'environ 50 o/o.

(1) Van der Sleen, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 21 (1902), 231.
(2) Barré, *C. R. Ac. Sc.*, 184 (1927), 825.
(3) Tschelinzew et Schmidt, *Ber. d. chem. Gesells.*, 62 (1929), 2212.

Nous avons fait des essais en utilisant un excès d'éthylate de sodium, deux molécules au lieu d'une, les résultats ne furent pas meilleurs. Par contre comme dans le cas de l'ester méthyloxalacétique on peut garder le xylol comme solvant au lieu de l'éther, sans diminuer sensiblement le rendement ; on chauffe alors au B. M. à 50°, une trop forte élévation de température entraînant une perte en ester avec fort brunissement du liquide.

Nous avons aussi essayé de catalyser la réaction en ajoutant de la pipéridine. On utilise 18 *g*. d'éthylate de sodium en suspension dans 250 *g*. de xylol, on ajoute en refroidissant 40 *g*. d'oxalate d'éthyle puis 25 *g*. de butyrate d'éthyle et 3 cm³ de pipéridine, on laisse en contact 18 heures à la température du laboratoire, puis on ajoute 30 cm³ d'acide sulfurique au demi en refroidissant, on décante et on lave la solution xylolée avec une solution de bicarbonate de sodium. On sèche sur chlorure de calcium et on distille sous pression réduite. On recueille ainsi 20 *g*. d'ester éthyloxalacétique, ce qui correspond encore à un rendement de 40 o/o.

Nous avons tenté la préparation de l'ester en opérant sans solvant, ni xylol, ni éther. On ajoute simplement en ayant soin de refroidir, l'éthylate de sodium sec au mélange de l'oxalate d'éthyle et du butyrate d'éthyle. En laissant 24 heures en contact on peut extraire l'ester ; le rendement est encore de 40 o/o. L'addition de pipéridine essayé dans ce cas n'améliore pas le rendement.

Par contre nous avons essayé d'utiliser le sodium divisé à la place de l'éthylate ; les rendements furent toujours de l'ordre de 10 o/o seulement ; ce dernier point confirme les remarques faites déjà par Wislicenus au sujet de la préparation de l'ester méthyloxalacétique.

Propriétés. — L'ester éthyloxalacétique est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, $E_{10} = 126°$, $E_{16} = 134°$. En solution alcoolique il donne avec le perchlorure de fer dilué une intense coloration rouge violacé, mettant ainsi en évidence une structure énolique. A l'état libre il se trouve sans doute en équilibre céto-énolique, avec prédominance de forme énolique :

$$C_2H_5O_2C - CH(C_2H_5) - CO - CO_2C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_5O_2C - C(C_2H_5) = C(OH) - CO_2C_2H_5$$

ainsi que le montrent les mesures d'indice de réfraction moléculaire. $D_4^{18} = 1{,}0662$; $N_D^{18} = 1{,}4314$; d'où R. M. trouvé 52,53 ; calculé pour la forme cétonique 51,73 ; pour la forme énolique 52,67.

Il est insoluble dans les bicarbonates alcalins, par contre il se dissout dans les carbonates, mais s'altère par un contact trop prolongé. Il présente encore une faible acidité à la phénolphtaléine ce qui per-

met de le doser acidimétriquement. Néanmoins le terme de la réaction est assez difficile à saisir. 0,157 g. sont neutralisés par 7,05 cm³ de NaOH N/10 ; d'où P. M. 222 au lieu de 216 calculé.

4) *Hydrolyse de l'ester éthyloxalacétique. Anhydride.* $C_6H_6O_4$. — Nous avons tout d'abord effectué l'hydrolyse de cet ester dans les mêmes conditions que pour l'ester méthyloxalacétique en mettant en contact 10 g. d'ester éthyloxalacétique avec 10 g. d'acide sulfurique et en laissant reposer 24 heures à 8 jours. Nous avons aussi essayé d'élever la température d'hydrolyse à 37°, puis à 80° espérant en refroidissant amorcer une cristallisation d'anhydride éthyloxalacétique. Nous avons remplacé l'acide sulfurique à 93 o/o par de l'acide à 100 o/o et même par de l'acide sulfurique chargé en SO_3 sans arriver à obtenir une cristallisation notable d'anhydride éthyloxalacétique. Nous avons alors renoncé à isoler intermédiairement cet anhydride dans le but de le transformer ultérieurement en acide éthylpyruvique, et nous avons effectué simultanément l'hydrolyse et la décarboxylation de l'ester comme il sera indiqué plus loin.

Pour préparer l'anhydride éthyloxalacétique, nous avons opéré comme suit : on met en contact pendant deux jours, à la température du laboratoire, 30 g. d'ester éthyloxalacétique avec 30 g. d'acide sulfurique à 93 o/o puis on dissout le tout dans de l'éther et on ajoute de l'eau par petites portions en refroidissant, le liquide se sépare en deux couches, on décante la solution éthérée et on la lave avec un peu d'eau. On l'épuise ensuite avec une solution de bicarbonate de potassium ; l'anhydride passe en solution, on acidifie par de l'acide chlorhydrique et on extrait avec de l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium puis sur chlorure de calcium et distillée sous pression réduite. L'anhydride passe à 126° sous 6 mm. de mercure. Le distillat cristallise, F = 68°.

Il donne en solution alcoolique avec le perchlorure de fer une intense coloration violette Il est soluble dans l'alcool, l'éther, mais aussi sensiblement dans le benzène et le chloroforme. Il est insoluble dans l'éther de pétrole ou le sulfure de carbone.

Dosé acidimétriquement par retour il fonctionne comme un diacide : 0,145 g. sont neutralisés par 20 cm³ de HONaN/10; P. M. trouvé 145 au lieu de 142 calculé. Dissous dans l'eau et chauffé il se décarboxyle de la même manière que l'anhydride méthyloxalacétique en libérant l'acide éthylpyruvique correspondant.

5) *Préparation de l'acide éthylpyruvique.* $C_2H_5 — CH_2 — CO — CO_2H$. — On part directement de l'ester éthyloxalacétique. On mélange 140 g. d'ester éthyloxalacétique avec 140 g. d'acide sulfurique, on laisse deux semaines en contact, puis on ajoute 90 cm³ d'eau et on chauffe à 120° en faisant barboter un courant d'acide chlorhy-

drique pendant 2 heures. Il y a hydrolyse et décarboxylation. On ajoute 100 cm³ d'eau et on épuise deux fois avec de l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium puis distillée. A 81° sous 13 mm. de mercure il passe 50 g. d'acide éthylpyruvique, ce qui correspond à un rendement de 70 o/o. Le point d'ébullition trouvé est en accord avec celui donné par Blaise (¹). Ce produit donne avec le perchlorure de fer dilué une faible coloration verte. 0,233 g. sont neutralisés par 20 cm³ de HONa N/10 ; d'où P. M. 117 au lieu de 116 calculé.

D. — Acide isopropylpyruvique
$C_3H_7 — CH_2 — CO — CO_2H$ ($C_6H_{10}O_3$).

1) L'éthylate de sodium est préparé comme précédemment.

2) L'isovalérianate d'éthyle est préparé comme le propionate en tenant compte du changement de poids moléculaire. Au départ de 45 g. d'acide isovalérianique on obtient 45 g. d'isovalérianate d'éthyle : E = 135°.

3) *Ester isopropyloxalacétique.* $C_{11}H_{18}O_5$. — On opère comme pour l'ester méthyloxalacétique avec les proportions suivantes :

Isovalérianate d'éthyle .	250 g.	Ethylate de sodium . .	135 g.
Oxalate d'éthyle . . .	280 g.	Ether anhydre . . .	1 litre

et on maintient 16 heures à l'ébullition au B. M. Après refroidissement, on ajoute 500 cm³ d'acide sulfurique au dixième en évitant une trop forte élévation de température. On décante la solution éthérée et on lave avec un peu d'eau, puis avec une solution de bicarbonate de sodium ; on sèche la solution éthérée sur chlorure de calcium, et on distille l'éther. Le résidu est fractionné sous pression réduite, il passe d'abord l'isovalérianate d'éthyle, ensuite l'ester isopropyloxalacétique. $E_4 = 114°$. On recueille ainsi 62 g. de produit, ce qui correspond à un rendement de 14 o/o.

Nous avons pu en redistillant l'isovalérianate d'éthyle en récupérer 170 g. ; par contre, la presque totalité de l'oxalate d'éthyle a été hydrolysée par l'acide sulfurique au dixième. Nous avons fait les essais de condensation directement en solution xylolée, ou en présence de pipéridine comme pour les homologues inférieurs; les rendements obtenus sont un peu plus faibles.

Propriétés. — L'ester isopropyloxalacétique est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. $E_6 = 123°$; $E_{10} = 128°$-$129°$. Il donne avec le perchlorure de

(¹) Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, **19** (1916), 10.

fer dilué en solution alcoolique une intense coloration rougeâtre, mettant en évidence une forme énolique :

$$C_2H_5O_2C-CH(C_3H_7)-CO-CO_2C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_5O_2C-C(C_3H_7)=C(OH)-CO_2C_2H_5$$

comme le confirment les mesures suivantes : $D_4^{24} = 1{,}0464$; $N_D^{24} = 1{,}4311$; d'où R. M. trouvé 56,95 ; calculé pour la forme cétonique, 56,33 ; pour la forme énolique, 57,27.

Il est insoluble dans les bicarbonates alcalins, par contre il se dissout dans les carbonates, mais s'altère par un contact trop prolongé.

Contrairement à ses homologues inférieurs il présente à la phénolphtaléine une acidité trop faible pour permettre un dosage acidimétrique.

4) *Hydrolyse de l'ester isopropyloxalacétique. Anhydride.* $C_7H_8O_4$. — Nous faisons pour l'hydrolyse de ce composé les mêmes remarques que pour son homologue inférieur ; l'anhydride oxalacétique correspondant ne peut être isolé en quantité notable permettant son utilisation comme point de départ pour la préparation de l'acide isopropylpyruvique. Pour préparer l'anhydride isopropyloxalacétique, nous opérons de la même manière que dans le cas de l'obtention de son homologue inférieur. $E_4 = 125°$; $F = 47°$. Il donne en solution alcoolique avec le perchlorure de fer une intense coloration rouge qui vire au violet par dilution avec de l'eau. Il présente les mêmes caractères de solubilité que son homologue inférieur. En présence de phénolphtaléine 0,140 g. sont neutralisés par 17,7 cm³ de HONa N/10, d'où P. M. trouvé, 158, au lieu de 156.

Il se transforme quantitativement en acide isopropylpyruvique par chauffage de sa solution aqueuse légèrement acidulée. On dissout 0,166 g. dans 20 cm³ d'eau et on ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique N/10, on porte à 90° pendant 5 minutes ; il faut 15,6 cm³ de HONa N/10 pour neutraliser le mélange refroidi ; on en déduit que l'acidité correspond à 0,138 g. d'acide isopropylpyruvique, c'est le chiffre qu'aurait dû donner la prise d'essai.

5) *Préparation de l'acide isopropylpyruvique.* $C_6H_{10}O_3$. — On opère de la même manière que pour la préparation de l'acide éthylpyruvique, à partir de l'ester isopropyloxalacétique. 87 g. d'ester fournissent 27 g. d'acide isopropylpyruvique soit un rendement d'environ 60 o/o. $E_{15} = 84°$ (en accord avec Locquin[1]) ; $E_8 = 77°$-$78°$. Ce corps donne en solution alcoolique une intense coloration verte avec le perchlorure de fer dilué. 0,184 g. sont neutralisés par 13,9 cm³ de HONa N/10 ; d'où P. M. 132 au lieu de 130 calculé.

---

[1] Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1904), 1150.

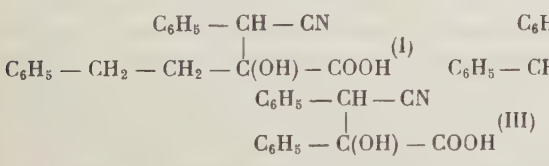
CHAPITRE II

Partie théorique.

CONDENSATION DES ACIDES α-CÉTONIQUES AVEC LE CYANURE DE BENZYLE

Conditions d'obtention des semi-nitriles phénylmaliques substitués

Nous avons indiqué, au cours de l'introduction de notre travail, que M. P. Cordier avait étudié le comportement des acides phényl- et benzylpyruviques vis-à-vis du cyanure de benzyle (1) et examiné la même réaction avec J. Moreau sur le premier acide α-cétonique aromatique, l'acide phénylglyoxylique (2). L'ensemble de ces travaux peut être résumé ainsi : les trois acides α-cétoniques aromatiques se condensent en milieu alcalin avec le cyanure de benzyle en solution hydroalcoolique en donnant naissance aux semi-nitriles phénylmaliques substitués dont la constitution peut être représentée par les formules suivantes :



l'acide α-cétonique envisagé étant l'acide benzylpyruvique (I) ; l'acide phénylpyruvique (II) ou l'acide phénylglyoxylique (III).

Cependant les conditions optima de formation des semi-nitriles acides alcools se sont montrées variables dans chaque cas particulier ; l'emploi de la potasse comme agent de condensation a été intéressant pour l'acide benzylpyruvique ; pour l'acide phénylpyruvique le carbonate de potassium s'est révélé beaucoup plus avantageux. Par contre dans le cas de l'acide phénylglyoxylique la réaction réalisée en pré-

(1) P. Cordier, *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1427 et **200** (1935) 1412.
(2) P. Cordier et J. Moreau, *C. R. Ac. Sc.*, **214** (1942), 621.

sence d'un agent alcalin minéral (HOK, HONa, CO_3K_2) et en milieu hydro-alcoolique n'a abouti qu'à de très faibles quantités de composés mais l'usage de pipéridine sans solvant permet d'accéder dans de très bonnes conditions au nitrile acide alcool cherché, le sel de pipéridine de ce corps étant insoluble et s'isolant ainsi du champ de la réaction.

En présence de ces faits nous avons cherché à généraliser ce type de réaction et en conséquence nous avons examiné la réactivité du cyanure de benzyle vis-à-vis des acides α-cétoniques aliphatiques dont nous avons parlé dans le chapitre précédent.

A. — Condensation de l'acide pyruvique avec le cyanure de benzyle

En considération des travaux antérieurs nous avons en premier lieu entrepris sur le premier acide α-cétonique, c'est-à-dire sur l'acide pyruvique même, une étude systématique des conditions de la réaction réversible :

$$CH_3-CO-COOH + C_6H_5-CH_2-CN \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3-C(OH)-COOH \\ | \\ C_6H_5-CH-CN \end{matrix} \qquad (I)$$

Nous avons fait varier les différents facteurs susceptibles d'influencer la réaction : température, agent alcalin, concentration, durée de contact.

Nous avons examiné d'abord l'utilisation du carbonate de potassium et remarqué que cet agent alcalin ne réalisait la réaction de condensation avec le cyanure de benzyle que dans de très mauvaises conditions. Quelles que soient la concentration envisagée et la durée de contact à la température ordinaire les rendements obtenus sont très médiocres, de l'ordre de 3 o/o. Nous avons constaté de plus que contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'acide phénylpyruvique l'élévation de la température est nuisible, une durée prolongée de contact entraîne l'hydrolyse en même temps que la déshydratation du semi-nitrile acide alcool formé et conduit à une faible quantité d'anhydride maléique disubstitué correspondant.

Nous avons étudié en second lieu l'action de la potasse. Après de nombreux essais nous sommes arrivé à un mode opératoire réalisant les meilleures conditions de réaction et obtenu le semi-nitrile acide alcool avec un rendement de 50 o/o. La condensation est effectuée en milieu hydro-alcoolique en utilisant une concentration de potasse de 3 o/o, une température de 2° environ et une durée de contact de 24 heures. Nous avons opéré de la manière suivante : nous avons mis en réaction deux molécules de cyanure de benzyle et une molécule d'acide pyruvique en milieu hydro-alcoolique et en présence de potasse

(concentration 3 o/o en alcali libre), le mélange est maintenu 24 heures à la glacière ($t = +2°$ environ).

Ayant neutralisé le milieu par addition ménagée d'acide chlorhydrique dilué, on chasse l'alcool par distillation sous pression réduite pour éviter l'altération du composé formé. Le mélange refroidi est acidifié par de l'acide chlorhydrique en excès et épuisé avec de l'éther. La solution éthérée décantée est traitée par une solution de carbonate de potassium de façon à isoler l'acide. La liqueur alcaline est acidifiée et agitée avec de l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium et l'on chasse l'éther.

Le résidu sirupeux cristallise au bout de 24 heures. On le lave avec du benzène froid et on l'isole par filtration. Nous avons obtenu ainsi le semi-nitrile phénylméthylmalique (I) avec un rendement de 50 o/o.

Nous inspirant du travail fait par P. Cordier et J. Moreau précédemment cité sur l'acide phénylglyoxylique, nous avons essayé d'utiliser la pipéridine comme agent de condensation sans introduction de solvant, le mélange est homogène mais la précipitation du sel de pipéridine se fait beaucoup plus lentement que dans le cas de la réaction avec l'acide phénylglyoxylique ; nous avons pu isoler le semi-nitrile acide alcool (I) identique à celui précédemment obtenu avec la potasse, mais le rendement n'a été que de l'ordre de 35 à 40 o/o. L'agent alcalin organique ne présente donc pas d'avantage dans ce cas particulier sur l'agent minéral dans les conditions opératoires réalisées.

Le semi-nitrile phénylméthylmalique est très soluble dans l'alcool, d'où la nécessité de distiller l'alcool avant d'épuiser le mélange réactionnel acidifié avec de l'éther. Il est soluble dans l'acétone et dans l'éther, peu soluble dans l'acide acétique et l'eau. Néanmoins il ne précipite que très mal de ses solutions aqueuses. Il est insoluble dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et le toluène. Ce composé acide est titrable dans d'excellentes conditions par un alcali en présence de phénolphtaléine. Les alcalis concentrés le décomposent déjà à froid en régénérant le cyanure de benzyle et l'acide pyruvique.

Nous étudierons ultérieurement l'action des acides sur ce semi-nitrile.

B. — Condensation de l'acide méthylpyruvique avec le cyanure de benzyle

Nous avons opéré de la même manière que dans le cas de l'acide pyruvique en changeant légèrement le degré alcoolique pour que le milieu reste homogène et en maintenant en contact six jours à la glacière à + 2°. Nous avons constaté que dans les conditions réalisées

le mélange abandonne de très beaux cristaux du sel de potassium du semi-nitrile phényléthylmalique ; on les isole par filtration, on les lave rapidement à l'alcool. Le sel est dissous à froid dans l'eau et on précipite l'acide correspondant par acidification, on abandonne 24 heures à la cristallisation et on filtre. Le produit ainsi obtenu est très pur, le rendement atteint 45 o/o. Le composé est moins soluble dans l'eau que son homologue inférieur. Les agents alcalins réagissant sur lui régénèrent le cyanure de benzyle et l'acide méthylpyruvique. Il est facilement titrable en présence de phénolphtaléine.

C. — Condensation des acides éthyl- et isopropylpyruviques avec le cyanure de benzyle

Nous avons opéré comme dans le cas de l'acide pyruvique mais en prolongeant six jours la durée de contact à la glacière. Nous n'avons pas constaté de précipitation de sel de potassium. Pour réaliser l'isolement du composé formé nous avons dû chasser l'alcool du mélange, après l'avoir neutralisé, en distillant sous pression réduite. La solution aqueuse est alors alcalinisée par du carbonate de potassium et épuisée avec de l'éther pour éliminer le cyanure de benzyle en excès. Il suffit de réacidifier et d'abandonner 24 heures à la cristallisation. Le produit filtré est purifié par dissolution dans une solution de carbonate de potassium et reprécipitation par l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi le semi-nitrile phénylpropylmalique avec un rendement de 40 o/o et le semi-nitrile phénylisobutylmalique avec seulement un rendement de 30 o/o.

Partie expérimentale.

CONDENSATION DES ACIDES α-CÉTONIQUES AVEC LE CYANURE DE BENZYLE

A. — Condensation de l'acide pyruvique avec le cyanure de benzyle

Nous avons toujours opéré en présence d'un excès de cyanure de benzyle, condition qui nous a paru favorable à la réaction. Nous avons essayé successivement comme agent de condensation : le carbonate de potassium, la potasse et la pipéridine.

1) *Condensation en présence de carbonate de potassium.* — Nous avons pratiqué une série d'essais dans les conditions suivantes :

Cyanure de benzyle . . .	6 g.	Carbonate de potassium .	5 g.
Acide pyruvique	3 g.	Eau	50 cm³

Le milieu n'est pas homogène. Nous chauffons pendant 4 heures au B. M. bouillant. Au bout de ce temps nous isolons le composé formé de la manière suivante : après refroidissement de la liqueur on acidifie franchement avec de l'acide chlorhydrique ; on épuise avec de l'éther. La solution éthérée est agitée avec une solution de carbonate de potassium qui dissout le semi-nitrile acide alcool résultant de la condensation. La liqueur alcaline étant décantée est acidifiée par un excès d'acide chlorhydrique et à nouveau on épuise avec de l'éther ; la couche éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther est évaporé ; le résidu est abandonné dans une capsule jusqu'à cristallisation. Le résidu cristallin est trituré avec du benzène froid, puis essoré et séché. Le produit ainsi obtenu est le semi-nitrile acide alcool :

$$C_6H_5 - CH(CN) - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) - CO_2H$$

Il est pur, le rendement est faible, on obtient en effet 0,20 g. de composé.

Nous avons ensuite essayé d'opérer en milieu homogène en liqueur hydro-alcoolique sur les proportions suivantes :

Cyanure de benzyle . .	6 g.	Carbonate de potassium .	5 g.
Acide pyruvique . . .	3 g.	Alcool à 95°	60 g.
Eau	70 g.		

et on chauffe comme précédemment. Pour éviter une perte en semi-nitrile due à sa solubilité partielle dans le milieu hydro-alcoolique, nous avons préalablement chassé l'alcool par distillation à une température ne dépassant 45° sous pression réduite après avoir ramené le milieu à une très légère acidité par addition d'acide chlorhydrique dilué ; c'est du reste l'opération que nous avons réalisée toujours par la suite dans les condensations faites en présence d'alcool. On continue ensuite l'opération comme il est décrit dans l'essai précédent. Nous avons encore obtenu ainsi un faible rendement : 0,30 g. de produit.

Des essais effectués en augmentant la concentration du milieu en carbonate de potassium jusqu'au double de la quantité précédemment utilisée n'ont pas donné de meilleurs résultats. Il en a été de même en laissant le mélange en contact six jours à la température du laboratoire.

2) *Condensation en présence de potasse.* — L'opération est réalisée toujours en milieu hydro-alcoolique homogène avec une concentration en alcali libre d'environ 3 o/o, nous avons opéré sur les proportions suivantes qui donnent une solution homogène :

Cyanure de benzyle . .	6 g.	Alcool à 60° . .	30 g.
Acide pyruvique . . .	3 g.	Alcool à 95° . .	environ 8 cm³
Potasse	3,4 g.		

Nous avons envisagé l'influence de la température sur la réaction et constaté les faits suivants : le mélange étant maintenu pendant six heures à la température du B. M. bouillant nous avons procédé à l'extraction du composé formé en suivant le processus indiqué précédemment dans le cas de l'emploi du carbonate de potassium comme agent de condensation. Nous n'avons obtenu que 0,40 g. de semi-nitrile acide alcool.

Nous avons d'autre part réalisé la même condensation à la température du laboratoire (environ 15°), le mélange étant abandonné pendant six jours ; nous avons isolé 1 g. de semi-nitrile acide alcool.

Une série de recherches systématiques nous a permis d'améliorer le rendement jusqu'à 55 o/o du rendement théorique en opérant au voisinage de 0° et dans les conditions que nous précisons. On mélange dans un matras :

Cyanure de benzyle . .	60 g.	Alcool à 50° . .	340 g.
Acide pyruvique . . .	30 g.	Alcool à 95° . .	environ 40 cm³
Potasse	34 g.		

La potasse est ajoutée après avoir été dissoute dans l'alcool à 50°, le mélange étant refroidi au moment de l'addition. Le matras est placé à la glacière (température moyenne + 2°) pendant 24 heures. L'extraction du composé formé est réalisée dans les conditions suivantes : on neutralise le mélange par addition d'acide chlorhydrique dilué au dixième, on distille l'alcool sous pression réduite en ayant soin de ne pas chauffer au-dessus de 40°. On laisse refroidir et on alcalinise par une solution de carbonate de potassium au dixième ; on épuise avec de l'éther pour éliminer le cyanure de benzyle en excès. La solution aqueuse est acidifiée par un excès de solution chlorhydrique au dixième puis on agite avec de l'éther, on décante la solution éthérée que l'on dessèche avec du sulfate de sodium anhydre et l'on chasse l'éther par distillation. Le résidu sirupeux abandonné dans une capsule cristallise au bout de quelques heures ; lorsque la cristallisation est achevée on lave le produit avec du benzène froid, on filtre sur Büchner et on essore. Le composé ainsi obtenu est incolore, sec il pèse 35 g. Nous avons opéré plusieurs fois dans les mêmes conditions et obtenu sensiblement le même résultat.

3) *Condensation en présence de pipéridine.* — Nous avons examiné l'action de la pipéridine comme agent alcalin, ce réactif ayant donné de bons résultats dans le cas de la condensation de l'acide phénylglyoxylique avec le cyanure de benzyle (1). Nous avons mis en réaction une molécule d'acide pyruvique avec un peu plus d'une molécule de cyanure de benzyle et ajouté plus de deux molécules de pipéridine.

En conséquence nous avons opéré avec 7 g. de cyanure de benzyle, 4,4 g. d'acide pyruvique à 90 o/o et 11 g. de pipéridine. Le mélange d'acide et de cyanure de benzyle étant réalisé on ajoute peu à peu la pipéridine en refroidissant le récipient sous l'eau. Le liquide légèrement jaune et sirupeux obtenu est abandonné à la température du laboratoire pendant 8 jours ; au bout de ce temps quelques cristaux apparaissent, en agitant il y a peu à peu une précipitation globale. Le produit est trituré avec un peu d'eau et le liquide est additionné d'un excès d'acide chlorhydrique dilué au dixième. L'attaque est lente et il faut bien agiter pour permettre le contact du précipité avec la solution acide. On agite ensuite avec de l'éther, une première fois avec 100 cm^3, une deuxième avec 80 cm^3. Les liqueurs éthérées rassemblées sont mises en contact en agitant avec une solution de carbonate de potassium au dixième ; la couche alcaline séparée est acidifiée par un excès d'acide chlorhydrique dilué au dixième. Si la température est assez basse on constate la séparation d'aiguilles cristallines ; le liquide acide est agité avec de l'éther et la solution éthérée est distillée. Nous avons obtenu un résidu cristallin après élimination totale de l'éther à l'air libre de 4,70 g. de produit sec, ce qui correspond à un rendement brut de 41 o/o ; ce composé a été purifié par lavage avec du benzène à froid, le poids de corps obtenu est alors de 3,8 g., ce qui correspond à un rendement de 35 o/o en produit pur.

Le corps est identique au composé obtenu à la suite de la condensation de l'acide pyruvique avec le cyanure de benzyle en présence de potasse ; le mélange de ces deux corps n'a donné aucun abaissement de point de fusion. Quelques expériences refaites dans les mêmes conditions nous ont donné sensiblement le même rendement en semi-nitrile phénylméthylmalique pur oscillant entre 27 et 35 o/o. Le rendement n'est donc pas supérieur à celui donné en milieu potassique : l'isolement du corps formé est cependant un peu moins laborieux et le corps obtenu est très pur ; cette réaction met toutefois en œuvre un réactif beaucoup plus coûteux.

Nous avons examiné l'influence de la concentration en pipéridine et constaté qu'en diminuant celle-ci (par exemple avec seulement une

(1) P. Cordier et J. Moreau, *C. R. Ac. Sc.*, 214 (1942), 621.

molécule un quart) le rendement est diminué d'une façon appréciable.

Propriétés du semi-nitrile phénylméthylmalique. $C_{11}H_{11}O_3N$. — Le corps isolé est nettement acide, il contient de l'azote, il fond à 128°-130° en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool à 95°, l'acétone, l'éther, peu soluble dans l'eau, néanmoins il précipite mal de ses solutions aqueuses. Il est insoluble dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Il est soluble dans les alcalis dilués, dans les solutions de carbonates et de bicarbonates alcalins avec effervescence.

Les solutions alcalines concentrées le décomposent déjà à froid avec régénération de cyanure de benzyle et d'acide pyruvique décelable dans la solution par la réaction de Simon au nitroprussiate de sodium. Cette décomposition a lieu plus lentement avec les solutions diluées et est rapide à chaud.

Le poids moléculaire déterminé par acidimétrie en présence de phénolphtaléine correspond à celui du semi-nitrile phénylméthylmalique : 0,221 g. neutralisent 10,75 cm³ de HONa N/10 ; P. M. trouvé 205,6 au lieu de 205. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné o/o 6,72 au lieu de 6,83 calculé.

B. — Condensation de l'acide méthylpyruvique avec le cyanure de benzyle

Nous nous sommes inspiré de l'étude précédemment faite sur l'acide pyruvique et avons essayé d'appliquer la méthode que nous avons mise au point sur cet acide à la condensation de l'acide méthylpyruvique. Nous avons opéré sur les proportions suivantes qui donnent un mélange homogène :

Cyanure de benzyle. . .	60 g.	Alcool à 50° . .	270 g.
Acide méthylpyruvique .	30 g.	Alcool à 95°. . .	quelques cm³
Potasse	30 g.		

On abandonne quelques jours à la glacière (+ 2°). Au bout de ce temps le mélange laisse déposer une grande quantité de cristaux de sel de potassium du semi-nitrile phényléthylmalique formé. Ce corps fond à une température supérieure à 250°. Pour isoler le composé acide correspondant il suffit de filtrer la solution, les cristaux sont lavés avec de l'alcool à 95° et bien essorés. Le produit est dissous dans sept fois son poids d'eau et on ajoute 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré par petites quantités en refroidissant soigneusement. Le semi-nitrile acide alcool précipite en aiguilles cristallines, on abandonne 48 heures et on filtre.

Le produit ainsi obtenu est d'emblée très pur, le poids de corps sec est de 30 g. ; ce qui correspond à un rendement d'environ 50 o/o.

Propriétés du semi-nitrile phényléthylmalique. $C_{12}H_{13}O_3N$. — Il est moins soluble dans l'eau que l'homologue inférieur et présente sensiblement les mêmes caractères de solubilité dans les solvants usuels. Fusion avec décomposition : 140°.

Il présente les mêmes analogies en milieu alcalin et se décompose lentement à froid, rapidement à chaud en donnant du cyanure de benzyle et du méthylpyruvate alcalin.

Poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 0,107 g. neutralisent 4,9 cm³ de HONa N/10. P. M. trouvé 218 au lieu de 219. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné o/o 6,30 au lieu de 6,39.

C. — Condensation de l'acide éthylpyruvique avec le cyanure de benzyle

La réaction a été effectuée de la manière suivante : on mélange en refroidissant :

Acide éthylpyruvique. .	50 g.	Potasse	36 g.
Cyanure de benzyle . .	100 g.	Alcool à 50°	250 g.

On maintient quelques jours à la glacière à + 2°. Nous n'avons pas constaté de précipité comme dans le cas précédent. Pour isoler le composé formé nous neutralisons la solution, chassons l'alcool par distillation sous pression réduite sans dépasser la température de 40°, puis on épuise avec de l'éther en milieu franchement acide. La solution éthérée est agitée avec une solution de bicarbonate de potassium. La liqueur bicarbonatée est réacidifiée par addition d'acide chlorhydrique et on abandonne 24 heures à la précipitation.

Nous avons recueilli ainsi 52 g. de semi-nitrile phénylpropylmalique correspondant à un rendement de 50 o/o.

Propriétés du semi-nitrile phénylpropylmalique. $C_{13}H_{15}O_3N$. — Ce corps présente les mêmes propriétés de solubilité que le semi-nitrile phényléthylmalique. Il se comporte de la même manière vis-à-vis des solutions alcalines, étant également instable et donnant de l'acide éthylpyruvique et du cyanure de benzyle. Fusion avec décomposition : 160°. Dosage acidimétrique en présence de phénolphtaléine : 0,240 g. neutralisent 10,2 cm³ de NaOH N/10 d'où P. M. trouvé 235 au lieu de 233. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné o/o 5,91 au lieu de 6,00.

D. — Condensation de l'acide isopropylpyruvique avec le cyanure de benzyle

Nous avons procédé comme dans le cas de la condensation du cyanure de benzyle avec l'acide éthylpyruvique. Les proportions de réactifs mis en jeu sont :

Acide isopropylpyruvique.	4 g.	Alcool à 50° . .	32 g.
Cyanure de benzyle . .	8 g.	Alcool à 95° . .	environ 20 cm³
Potasse	3,6 g.		

Nous avons obtenu, après contact de quelques jours à la glacière et après extraction effectuée comme il a été indiqué précédemment, 2,5 g. de semi-nitrile phénylisopropylmalique, ce qui correspond à un rendement de 35 o/o, donc un peu plus faible que ceux obtenus dans les autres condensations.

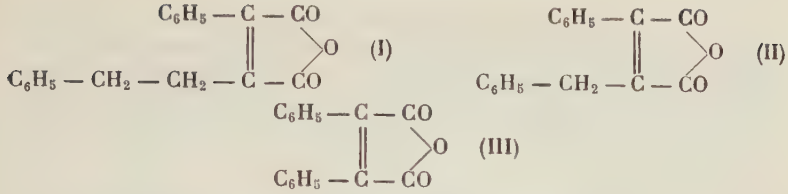
Propriétés du semi-nitrile phénylisopropylmalique. $C_{14}H_{17}O_3N$. — Le corps acide obtenu présente sensiblement les mêmes caractères de solubilité que ses homologues inférieurs ; le comportement est identique avec les alcalis. Fusion avec décomposition : 170°. Dosage acidimétrique en présence de phénolphtaléine : 0,165 g. neutralisent 6,7 cm. de HONa N/10 ; d'où P. M. trouvé 246 au lieu de 247. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné o/o 5,48 au lieu de 5,66.

CHAPITRE III

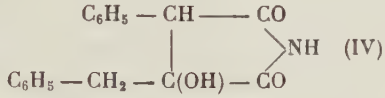
Partie théorique.

ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES SEMI-NITRILES PHÉNYLALCOYLMALIQUES PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Dans un travail précédemment cité M. P. Cordier a montré que l'hydrolyse sous l'influence de l'acide chlorhydrique des semi-nitriles phénylphénoéthylmalique et phénylbenzylmalique conduit dans de bonnes conditions aux anhydrides phénylphénoéthylmaléique (I) et phénylbenzylmaléique (II). En collaboration avec J. Moreau, cet auteur a indiqué que, dans des conditions analogues, le semi-nitrile diphénylmalique donnait naissance à l'anhydride diphénylmaléique (III) :



Cependant au cours d'une étude plus récente du semi-nitrile phénylbenzylmalique les mêmes auteurs (1), ayant réussi à isoler deux acides stéréoisomères, ont pu préciser que si l'un des composés conduit après hydrolyse à l'anhydride phénylbenzylmaléique, son isomère stéréochimique fournit dans les mêmes conditions l'imide phénylbenzylmalique (IV) à côté de l'anhydride précité.



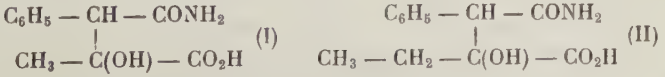
Le comportement du nitrile acide vis-à-vis de l'agent hydrolysant semble donc conditionné par certaines particularités de structure. En possession des semi-nitriles phénylalcoylmaliques dont nous avons indiqué le mode d'obtention dans le précédent chapitre, nous nous sommes proposé d'examiner leur hydrolyse par l'acide chlorhydrique et d'étudier en conséquence la nature des composés obtenus à la suite de cette réaction.

L'exposé de nos résultats fait l'objet de ce chapitre.

A. — Cas des semi-nitriles phénylméthylmalique et phényléthylmalique

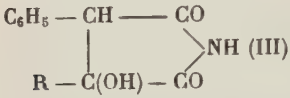
Nous avons réalisé l'hydrolyse de ces corps par l'acide chlorhydrique en milieu acétique. Les semi-nitriles acides alcools sont dissous dans cinq fois leur poids d'acide acétique et on ajoute volume égal d'acide chlorhydrique concentré. L'hydrolyse a été réalisée à la température du B. M. bouillant, la réaction étant poursuivie dans un temps variable afin d'examiner l'influence de ce facteur sur la nature des produits formés.

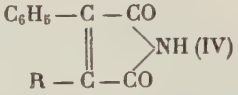
Nous avons ainsi constaté que l'action ménagée de l'acide chlorhydrique conduisait d'abord aux composés amidés correspondants (I) et (II).

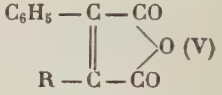


(1) P. Cordier et J. Moreau, *C. R. Ac. Sc.*, 217 (1943), 199.

Un contact plus prolongé du réactif donne naissance à un composé imidé : imide phénylméthylmalique ou phényléthylmalique (III) selon le nitrile initial, lequel est rapidement transformé en imide maléique disubstitué correspondant : imide phénylméthylmaléique ou phényléthylmaléique (IV), l'hydrolyse aboutissant à l'anhydride maléique disubstitué (V).







Les proportions respectives de chaque corps dans le mélange final, obtenu après hydrolyse, varient selon les conditions opératoires et la durée de contact du réactif ; les quantités d'anhydride et d'imide maléique augmentant après une action plus prolongée de l'agent hydrolysant. Nous préciserons plus loin dans l'exposé du détail expérimental les difficultés que nous avons rencontrées au cours de cette étude pour réaliser la séparation et l'identification de ces différents corps.

Les composés imidés du type (III) sont légèrement acides et se dissolvent dans les solutions alcalines ; cependant comme les acides alcools amidés (I) et (II), ces corps sont peu stables en présence des alcalis et selon la concentration de réactif plus ou moins rapidement décomposés avec coupure au niveau de la fonction alcool tertiaire avec régénération de l'acide α cétonique et d'amide phénylacétique. Cette instabilité vis-à-vis des alcalis est à rapprocher de celle que présentent les nitriles acides alcools initiaux ; ces derniers composés étant encore beaucoup plus fragiles et très vite décomposés en acides α-cétoniques et cyanure de benzyle.

Les dérivés azotés du type (IV) se comportent tout à fait différemment vis-à-vis des alcalis. Nous avons constaté que ces corps sont décomposés quantitativement par la soude ou la potasse à chaud en donnant de l'ammoniaque et le sel alcalin de l'acide maléique disubstitué correspondant, il ne se forme pas trace d'acide α-cétonique.

L'analyse de ces composés azotés, leur différence de comportement très nette vis-à-vis des alcalis nous ont permis de préciser leur structure, les premiers étant des imides maliques disubstitués, les seconds des imides maléiques correspondants.

Les anhydrides obtenus en même temps que les composés azotés précédents sont lentement solubles à froid en milieu alcalin, très rapidement solubles à chaud en donnant naissance aux sels alcalins des acides correspondants ; lorsqu'on acidifie les solutions alcalines, l'anhydride précipite, l'acide correspondant n'étant pas stable dans ces conditions. Ces anhydrides présentent donc la stabilité bien connue des anhydrides maléiques disubstitués symétriquement, tels

que les anhydrides pyrocinchonique, xéronique, diphénylmaléique et les anhydrides phénylbenzylmaléique et phénylphénoéthylmaléique signalés par M. P. Cordier. Nous avons du reste réalisé l'hydrogénation des anhydrides ou plutôt de leurs sels alcalins par l'amalgame de sodium et obtenu les acides succiniques disubstitués correspondants.

B. — Cas des semi-nitriles phénylpropyl- et phénylisobutylmaliques

L'hydrolyse chlorhydrique de ces semi-nitriles nous a conduit d'emblée aux anhydrides maléiques correspondants sans que nous puissions isoler intermédiairement de composés imidés.

Seul l'anhydride phénylpropylmaléique a été isolé à l'état cristallisé et pur. L'anhydride phénylisobutylmaléique n'a été obtenu que sous forme d'un sirop très épais incristallisable.

La réduction par l'amalgame de sodium de chacun de ces anhydrides a conduit aux dérivés succiniques correspondants avec de bons rendements. Quel que soit le cas de l'acide nitrile envisagé, l'hydrolyse, dans des conditions déterminées, conduit à l'anhydride maléique disubstitué correspondant avec un rendement sensiblement de 50 o/o, et permet ainsi après réduction d'accéder d'une façon relativement aisée aux acides succiniques disubstitués. Un examen bibliographique de la préparation des acides phénylalcoylsucciniques nous a montré que l'obtention de ces corps est souvent laborieuse. Une étude systématique des méthodes d'obtention de ces acides succiniques a été faite en 1922 par Fred W. Upson et Th. J. Thomson (1). Ces auteurs ont préparé le dinitrile isobutylphénylsuccinique par condensation de cyanhydrine de l'aldéhyde isovalérianique avec le cyanure de benzyle.

D'autres essais faits avec les cyanhydrines des aldéhydes acétique et propionique, de l'acétone et de la méthyléthylcétone ont échoué. Une autre méthode basée sur la condensation des esters des acides gras α-bromés avec le cyanure de benzyle (2) a permis l'obtention des semi nitriles, semi-esters, phénylméthylphényléthyl- et phénylisobutylsuccinique. Les auteurs se heurtent à de grandes difficultés dans l'hydrolyse du dinitrile et des semi-nitriles, semi-esters ; ces difficultés augmentent avec la grandeur du poids moléculaire. L'hydrolyse se fait péniblement avec l'acide chlorhydrique à 135° pendant 24 heures.

---

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922), 181.

(2) Bodroux et Taboury, *C. R. Ac. Sc.*, 150 (1910), 531.

Comme nous l'avons déjà souligné l'hydrolyse des semi-nitriles phénylalcoylmaliques aboutit finalement aux anhydrides maléiques disubstitués correspondants avec un rendement voisin de 50 o/o. La réduction de ces anhydrides conduisant presque quantitativement aux diacides succiniques disubstitués, la méthode que nous avons étudiée constitue un bon moyen de préparation des acides phénylméthyl-, phényléthyl-, phénylpropyl- et phénylisobutylsucciniques.

Partie expérimentale.

ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES SEMI-NITRILES PHÉNYLALCOYLMALIQUES PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

A. — Hydrolyse du semi-nitrile phénylméthylmalique

1° *Action ménagée du mélange acéto-chlorhydrique.* — A un mélange de 50 g. d'acide chlorhydrique et de 50 g. d'acide acétique on ajoute 10 g. de semi-nitrile phénylméthylmalique, on chauffe à 60° jusqu'à dissolution puis on distille sous pression réduite sans dépasser 60°. Le résidu sec est traité par une solution de bicarbonate de potassium, la solution alcaline est reprécipitée par l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther. On laisse reposer quelques heures, puis on filtre le précipité qui s'est formé à la surface de séparation de l'éther et de l'eau ; on le lave avec de l'eau et on le sèche.

On recueille ainsi 33 g. d'un corps cristallin que nous avons identifié comme étant le semi-amide phénylméthylmalique : $C_{11}H_{13}O_4N$: P. M. = 223 ; F = 219°. Il est identique à celui que nous avons préparé à partir du même semi-nitrile mais par hydrolyse sulfurique. Il est peu soluble dans l'eau et l'éther, plus soluble dans l'alcool. Dosage acidimétique en solution dans l'alcool et en présence de phénolphtaléine : 0,183 g. sont neutralisés par 8,15 cm³ de HONa N/10 ; P. M. trouvé 225 au lieu de 223. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné o/o 6,4 au lieu de 6,3. Ce corps est décomposé par les alcalis de la même manière que le semi-nitrile. Comme nous l'avons indiqué antérieurement il est peu stable en présence des alcalis et par une réaction comparable à celle obtenue avec le nitrile correspondant, il donne par coupure de la molécule au niveau de la fonction alcool tertiaire de l'amide phénylacétique et de l'acide pyruvique. En chauffant sa solution alcaline il y a mise en

liberté d'ammoniaque et transformation quantitative en acide phénylacétique et acide pyruvique.

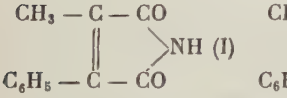
$$HO_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)-CH(C_6H_5)-CONH_2+2HONa \rightarrow CH_3-CO-CO_2Na+C_6H_5-CH_2-CO_2Na+NH_3+H_2O.$$

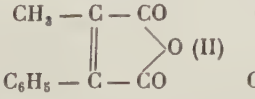
A froid la réaction est d'autant plus rapide que la concentration en alcali est plus grande. Nous avons précisé cette réaction par détermination de la quantité d'alcali absorbée après chauffage en milieu sodique dans les conditions suivantes ; on chauffe 1 heure au réfrigérant à reflux : 0,359 g. d'amide avec 45 cm³ de HONa N/10, et on titre en retour par SO_4H_2 N/10, 13,4 cm³. On a ainsi utilisé 31,6 cm³ de HONa N/10 au lieu de 32,6 cm³.

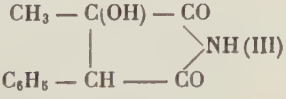
2) Nous soumettons le semi-nitrile à l'action plus prolongée du réactif acéto-chlorhydrique, en maintenant le mélange 1 h. 1/2 au B. M. ; on laisse ensuite refroidir la solution et on lui ajoute un égal volume d'eau. On abandonne 24 heures à la cristallisation et on recueille le précipité obtenu, qui séché représente environ 2,5 g. Il fond aux environs de 120°.

Plusieurs cristallisations dans l'alcool permettent de séparer deux composés ; le premier fond à 171°5, il contient de l'azote, sa constitution et ses propriétés répondent à celles de l'imide phénylméthylmaléique (I) ; le deuxième fond à 94°5, il ne contient pas d'azote, nous l'avons identifié à l'anhydride phénylméthylmaléique (II).

La solution acéto-chlorhydrique obtenue après séparation du mélange des deux corps précédents est abandonnée à l'évaporation spontanée ou bien fortement concentrée par distillation sous pression réduite. Le résidu abandonne de beaux cristaux d'un corps également azoté qui séché à 100° fond à 154°, sa constitution est celle de l'imide phénylméthylmalique (III).







a) *Imide phénylméthylmalique.* $C_{11}H_{11}O_3N$. F = 154°. — Ce composé est soluble dans les acides, d'autre part il présente une réaction faiblement acide et se dissout dans la soude diluée au dixième, il est très instable en milieu alcalin et l'on constate que sa solution alcaline légèrement chauffée puis refroidie abandonne un précipité identique à l'amide phénylacétique (F = 158°) ; portée à

l'ébullition la solution alcaline dégage de l'ammoniaque et la liqueur acidifiée par l'acide chlorhydrique laisse déposer de l'acide phénylacétique (F = 76°5) ; on caractérise dans la solution filtrée l'acide pyruvique par la réaction de Simon (1) au nitroprussiate de sodium. Nous avons constaté que ce corps azoté, chauffé en milieu acétochlorhydrique comme le semi-nitrile acide alcool initial donne de l'imide phénylméthylmaléique mélangé à un peu d'anhydride phénylméthylmaléique.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 63,9 ; H, 5,43 ; N, 6,91 (Kj.). Calculé o/o : C, 64,2 ; H, 5,36 ; N, 6,83.

Ce composé peut également être obtenu à partir du semi-amide phénylméthylmalique dans les conditions suivantes. On dissout 5 g. de ce corps dans 50 g. d'un mélange à poids égal d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, on porte 1 heure au B. M. bouillant et on ajoute après refroidissement un égal volume d'eau ; on laisse cristalliser 24 heures et on isole le précipité par filtration ; il renferme le mélange des corps I et II. La solution est évaporée à sec sous pression réduite et le résidu est trituré avec une solution de bicarbonate de sodium ; la fraction insoluble est de l'imide phénylméthylmalique presque pur (F = 154°).

b) *Imide phénylméthylmaléique.* $C_{11}H_9O_2N$. F = 171°5. — Il est obtenu soit directement à partir du semi-nitrile, soit comme nous l'avons vu précédemment, à partir de l'imide malique correspondant. Il est insoluble dans l'eau et les solutions acides ; soluble dans l'alcool et l'éther ; peu soluble dans le benzène à froid. Ce corps présente une légère acidité. Toutefois cette acidité est trop faible pour réaliser une détermination du P. M. par acidimétrie en présence de phénolphtaléine. Il ne se dissout pas dans les solutions bicarbonatées mais facilement dans les alcalis ; par acidification il reprécipite inaltéré. Par contre chauffé avec les alcalis concentrés il perd de l'ammoniaque et se transforme quantitativement en anhydride (II).

Analyse. — Trouvé o/o : C, 70,4 ; H, 5,02 ; N, 7,33 (Kj.). Calculé o/o : C, 70,7 ; H, 4,82 ; N, 7,48.

c) *Anhydride phénylméthylmaléique.* $C_{11}H_8O_3$. F = 94°,5. — Ce corps est très soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène, il est soluble dans l'eau bouillante et recristallise à froid. Insoluble dans les solutions bicarbonatées, il se dissout dans les alcalis sans altération appréciable, même à forte concentration et à l'ébullition. Par acidi-

(1) Simon, *C. R. Ac. Sc.*, 125 (1897), 534.

fication des liqueurs alcalines on obtient immédiatement la précipitation de l'anhydride, l'acide correspondant n'étant pas stable. Cette dernière particularité rapproche ce composé des anhydrides maléiques disubstitués tels que les anhydrides pyrocinchonique et diphénylmaléique.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 68,9 ; H, 4,32. Calculé o/o : C, 70,2 ; H, 4,25.

Nous avons du reste réussi à transformer ce corps en acide succinique correspondant par hydrogénation par l'amalgame de sodium. On dissout dans un Erlenmeyer 5 g. d'anhydride dans 25 cm³ de soude au dixième et on dilue avec 150 cm³ d'eau, puis on ajoute peu à peu en 24 heures 210 g. d'amalgame de sodium à 3 o/o. On filtre et on ajoute à la solution 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ; en 12 heures il y a cristallisation d'environ 5 g. d'un produit bien blanc presque entièrement soluble dans les solutions bicarbonatées ; ainsi purifié par dissolution dans une solution de bicarbonate de sodium et reprécipitation par l'acide chlorhydrique, il fond à 192°.

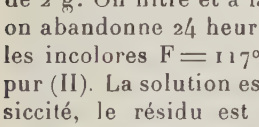
En présence de phénolphtaléine, il fonctionne comme diacide ; 0,126 g. sont neutralisés par 12 cm³ de HONa N/10 ; d'où P. M. trouvé 210 au lieu de 208. Il s'agit bien de l'acide phénylméthylsuccinique isolé par Zélinsky (1).

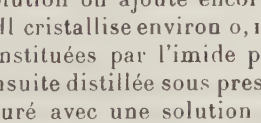
B. — Hydrolyse du semi-nitrile phényléthylmalique

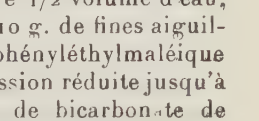
On chauffe à l'ébullition pendant 1 h. 1/2 le mélange suivant :

Semi-nitrile phényléthylmalique	5 g	Acide chlorhydrique conc.	25 g.
		Acide acétique . . .	25 g.

puis on ajoute un volume d'eau et on laisse cristalliser 3 heures ; le précipité d'abord liquide se solidifie ; il est constitué par un mélange d'anhydride (III) et d'imide éthylénique (II) ; le poids total obtenu est de 2 g. On filtre et à la solution on ajoute encore 1/2 volume d'eau, on abandonne 24 heures. Il cristallise environ 0,10 g. de fines aiguilles incolores F = 117° constituées par l'imide phényléthylmaléique pur (II). La solution est ensuite distillée sous pression réduite jusqu'à siccité, le résidu est trituré avec une solution de bicarbonate de sodium et après filtration on isole l'imide phényléthylmalique (I) qui est purifié par cristallisation dans l'alcool. F = 84°.







(1) Zélinsky, *Ber. d. chem. Gesells.*, 24 (1891), 1878.

a) *Imide phényléthylmalique.* $C_{12}H_{13}O_3N$. F = 84°. — Il présente les mêmes caractères de solubilité que son homologue inférieur. Les alcalis réagissent sur lui de la même manière en donnant de l'amide phénylacétique et de l'acide méthylpyruvique.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 67,4 ; H, 6,12 ; N, 6,32 (Kj.). Calculé o/o : C, 67,7 ; H, 5,95 ; N, 6,39.

b) *Imide phényléthylmaléique.* $C_{12}H_{11}O_2N$. F = 117°.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,3 ; H, 5,53 ; N, 6,89 (Kj.). Calculé o/o : C, 73,5 ; H, 5,47 ; N, 6,97.

c) *Anhydride phényléthylmaléïque.* $C_{12}H_{10}O_3$. F = 43°.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 72,5 ; H, 5,55. Calculé o/o : C, 73,2 ; H, 5,45.

Il présente lui aussi les mêmes caractères de solubilité que son homologue inférieur.

Nous avons réalisé la transformation de ce corps en acide phényléthylsuccinique, en opérant de la même manière que pour la préparation de l'acide phénylméthylsuccinique. Le précipité filtré est séché à 110° pendant 2 heures. Dosé acidimétriquement en présence de phénolphtaléine il fonctionne comme diacide : 0,1075 g. sont neutralisés par 9,6 cm³ de HONa N/10 ; d'où P. M. trouvé 223 au lieu de 222.

C. — Hydrolyse des semi-nitriles phénylpropylmalique et phénylisobutylmalique

On ajoute 5 g. de semi-nitrile phénylalcoylmalique à 50 cm³ de mélange acéto-chlorhydrique et on chauffe 1 heure au B. M. bouillant ; on ajoute un volume d'eau et on abandonne 12 heures ; on isole le précipité. Ce précipité est dissous à l'ébullition dans une solution alcaline, puis reprécipité par l'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi les anhydrides phénylpropyl et phénylisobutylmaléique. Tous les essais effectués en vue de la séparation des composés imidés intermédiaires ont échoué.

a) *Anhydride phénylpropylmaléique.* $C_{13}H_{12}O_3$. F = 45°. — Le corps obtenu fond à 45°, il présente les mêmes caractères de solubilité que ses homologues inférieurs.

Nous avons effectué la transformation en acide succinique correspondant par réduction comme dans le cas précédent. Le produit diacide obtenu fond à 210° après avoir été séché 2 heures à 110°. Dosé acidimétriquement en présence de phénolphtaléine et par retour ;

0,153 g. neutralisent 11,25 cm³ de HONa N/10 ; d'où P. M. trouvé 272 au lieu de 236 (en accord avec la présence de $2H_2O$).

b) *Anhydride phénylisobutylmaléique.* $C_{14}H_{14}O_3$. — Le composé obtenu ne cristallise pas ; c'est un liquide épais. Nous en avons effectué la transformation en acide succinique correspondant, le produit obtenu fond à 173°. Dosé acidimétriquement, 0,131 g. neutralisent 10,5 cm³ de HONa N/10, d'où P. M. trouvé 248 au lieu de 250.

Remarque. — Les points de fusion indiqués diffèrent de ceux donnés par Fred W. Upson et T. J. Thompson pour les mêmes acides succiniques (¹). Il est probable que nous avons affaire à un mélange de deux stéréoisomères. Nous nous réservons d'étudier cette question ultérieurement.

CHAPITRE IV

Partie théorique.

ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES SEMI-NITRILES PHÉNYLALCOYLMALIQUES PAR L'ACIDE SULFURIQUE

En 1914 M. J. Bougault (²) étudiant l'hydrolyse de l'ester phénylpyruvique α-cyané $C_6H_5 — CH(CN) — CO — COOC_2H_5$ a précisé le mode d'action de l'acide sulfurique concentré sur ce corps et mis au point une bonne méthode de saponification des nitriles et des esters, notamment lorsque l'acide à préparer est sensible à l'action des alcalis. Ayant constaté que la soude même diluée provoquait la décomposition du semi-nitrile phénylbenzylmalique P. Cordier et J. Moreau tentèrent l'hydrolyse du nitrile en milieu sulfurique concentré. En opérant à la température ordinaire le semi-nitrile acide alcool est rapidement dissous dans l'acide concentré ($d = 1,83$) en même temps qu'il se produit un dégagement gazeux appréciable. Le liquide acide limpide obtenu, traité par l'eau, abandonne un mélange de composés azotés que les auteurs identifièrent comme étant l'amide phénylbenzylmalique (I) et l'amide α-phényl γ-phénylacétylacétique (II) ; le

(¹) *J. Am. Chem. Soc.*, **441** (1922), 181.
(²) *J. Pharm. Chim.* (7), **10** (1914), 302.

premier corps provient de l'hydratation de la fonction nitrile, le deuxième est fourni par décomposition du précédent au niveau de la fonction alcool tertiaire avec dégagement d'oxyde de carbone et d'eau :

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5-CH-CONH_2 \\ C_6H_5-CH_2-C(OH)-COOH \end{array} \quad (I)$$

$$\rightarrow \quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CONH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH_2-CO \end{array} \quad (II) + CO + H_2O.$$

Les proportions des deux corps azotés formés correspondent à un rendement sensiblement quantitatif.

De notre côté nous avons envisagé d'étudier l'action de l'acide sulfurique sur les semi-nitriles acides alcools phénylalcoylmaliques. Nous avons précisé que dans le cas des composés examinés l'acide sulfurique transforme quantitativement à basse température les nitriles en amides, ces derniers étant d'une stabilité variable selon le corps envisagé se décomposent rapidement par une élévation de température en milieu sulfurique en donnant, avec dégagement d'oxyde de carbone, les composés amidés de formule $R-CO-CH(C_6H_5)-CONH_2$ amide α-phénylacétylacétique dans le cas du semi-nitrile phénylméthylmalique, homologues supérieurs pour les autres composés.

La séparation des deux corps azotés étant aisée, la méthode permet selon le mode opératoire de préparer soit l'amide phénylalcoylmalique, soit l'amide β-cétonique (phénylalcoylacétylacétique),

Nous avons réussi à préparer de cette manière les amides méthyl-, éthyl-, propyl- et isobutyl-phénylmalique ainsi que les amides α-phényl-acétylacétique, α-phényl γ-méthyl, α-phényl γ-éthyl-, α-phényl γ-isopropyl-acétylacétique.

Dans le but d'obtenir les diacides maliques disubstitués correspondants nous avons tenté d'appliquer la méthode de nitrosation de Bouveault (1) pour réaliser la transformation de groupement amidé en groupement carboxylé ; les essais effectués ne nous ont pas donné de résultat.

Nous avons étudié l'action de la phénylhydrazine sur les amides cétoniques obtenus en nous inspirant des travaux effectués par Dimroth et Feuchter (2) sur l'amide phénylméthylacétylacétique et

(1) Bouveault, *Bull. Soc. Chim.* [3], 9 (1893), 368.
(2) Dimroth et Feuchter, *Ber. d. chem. Gesells.*, 36 (1903).

nous avons constaté que la phénylhydrazine réagissait directement sur les composés amidés cétoniques à chaud avec libération d'ammoniaque et formation de dérivés pyrazoloniques selon la réaction suivante :

$$R-CO-CH(C_6H_5)-CONH_2 + C_6H_5-NH-NH_2 \rightarrow R-C(=N)-CH(-C_6H_5)-CO-N-C_6H_5 + OH_2 + NH_3$$

Nous avons ainsi obtenu les méthyl-3, éthyl-3, propyl-3, et isobutyl-3 diphényl-1-4 pyrazolones-5 et nous avons pu vérifier que les deux premiers de ces corps étaient identiques à ceux déjà préparés par Beck [1], Dimroth et Feuchter.

Partie expérimentale.

ETUDE DE L'HYDROLYSE DES SEMI-NITRILES PHENYLALCOYLMALIQUES PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Le mode opératoire est identique pour les quatre semi-nitriles envisagés. On dissout 5 g. de semi-nitrile phénylalcoylmalique dans 20 g. d'acide sulfurique ($d = 1{,}83$), en opérant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel pour éviter une trop forte élévation de température. On abandonne 12 heures aux environs de 15°. On remarque dans tous les cas un léger dégagement gazeux, plus ou moins notable d'oxyde de carbone. Au bout de ce temps, on jette la solution sulfurique dans 60 g. d'eau glacée et on abandonne à la cristallisation pendant 24 heures. Le précipité obtenu est filtré, puis traité par une solution de bicarbonate de sodium ; une fraction se dissout, l'autre est insoluble, on filtre. Le précipité est soigneusement lavé, on en recueille plus ou moins suivant le semi-nitrile envisagé et la quantité croît du semi-nitrile phénylméthylmalique au semi-nitrile phénylisobutylmalique ; il est constitué dans le cas du semi-nitrile phénylméthylmalique par l'amide α-phénylacétylacétique $CH_3-CO-CH(C_6H_5)-CONH_2$ et dans le cas des homologues

(1) Beck. *Ber. d. chem. Gesells.*, 31 (1898), 3164.

supérieurs par les amides α-phénylpropionylacétique, α-phénylbutyrylacétique et α-phénylisovalérianylacétique.

La solution bicarbonatée est additionnée d'acide chlorhydrique, on laisse précipiter 12 heures et on filtre ; les composés obtenus sont les semi-amides phénylalcoylmaliques.

a) *Semi-amide phénylméthylmalique.* $C_{11}H_{13}O_4N$. F = 219°. — On en obtient 4,3 g. Ce composé est identique à celui que nous avons obtenu par hydrolyse acéto-chlorhydrique ménagée. Dosé acidimétriquement en présence de phénolphtaléine on trouve P. M. 224 au lieu de 223.

Nous avons essayé la préparation du diacide correspondant en opérant de la manière suivante : on dissout 5 g. de semi-amide dans 15 cm³ d'acide sulfurique (d = 1,83), on met au bain de glace et de sel et on ajoute goutte à goutte 5 cm³ de solution saturée de NO_2Na, on laisse reposer puis on chauffe 1/2 heure au B. M. à 70°. On verse enfin la solution sulfurique dans 80 cm³ d'eau glacée. Nous n'avons pas réussi à extraire de la solution le diacide cherché malgré plusieurs essais effectués.

b) *Amide α-phénylacétylacétique.* $CH_3-CO-CH(C_6H_5)-CONH_2$. F = 131°. — Nous en avons obtenu 0,3 g. à côté du semi-amide précédent. On peut en obtenir de plus grandes quantités en opérant l'hydrolyse sulfurique sans précaution à la température ordinaire. Le dégagement gazeux au sein de la solution est alors plus abondant. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné 7,86 o/o au lieu de 7,91 o/o. Il donne avec le perchlorure de fer en milieu alcoolique une intense coloration violette. Il est identique au composé préparé par Ogata et Ito en 1916 à partir du nitrile correspondant. F = 131° (1).

Nous avons réalisé l'hydrolyse chlorhydrique de ce produit en utilisant :

Amide	0,3 g.	Acide acétique	2,5 g.
Acide chlorhydrique . .	2,5 g.		

et en chauffant 1 heure au B. M. On ajoute ensuite de l'eau et on épuise par l'éther, puis on lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium. Le résidu après évaporation de l'éther est liquide, il présente l'odeur de la benzylméthylcétone. Semi-carbazone F = 196°.

Chauffé avec de la phénylhydrazine, cet amide β-cétonique donne la méthyl-3 diphényl-1-4 pyrazolone-5 (F = 196°) identique à celle

(1) Ogata et Ito, *J. Pharm. Soc. Jap.*, 409 (1916), 209.

préparée par Beckh (1). On chauffe 1 heure à ébullition douce le mélange :

Amide cétonique . . .	0,2 g.	Alcool à 95°.	0,2 g.
Phénylhydrazine . . .	0,2 g.		

on laisse refroidir, il se sépare un précipité que l'on isole par filtration et que l'on lave à l'alcool à 50°. Pour purifier le corps on peut le recristalliser dans l'alcool.

c) *Semi-amide phényléthylmalique.* $C_{12}H_{15}O_4N$. F = 185°. On en obtient 2,9 g. Il présente les mêmes propriétés de solubilité que ses homologues inférieurs ; les alcalis le coupent de la même manière en régénérant l'amide phénylacétique et l'acide méthylpyruvique. Dosé acidimétriquement en présence de phénolphtaléine on trouve P. M., 241 au lieu de 237.

d) *Amide α-phénylpropionylacétique.* $C_2H_5 - CO - CH(C_6H_5) - CONH_2$. F = 118°. — Obtenu à côté du précédent 1,15 g. Il donne avec le perchlorure de fer en solution alcoolique, une intense coloration violette. Il est identique au composé préparé par Dimroth et Feuchter (2). F = 114°-115°.

Chauffé avec la phénylhydrazine il donne l'éthyl-3 diphényl-1-4 pyrazolone-5, F = 196°, préparé par les mêmes auteurs. On opère comme pour le dérivé méthyl-3 et avec les mêmes proportions.

e) *Semi-amide phénylpropylmalique.* $C_{13}H_{17}O_4N$. F = 190°. — On en obtient 2 g. et il présente les mêmes propriétés que ses homologues inférieurs. Dosé acidimétriquement en présence de phénolphtaléine on trouve P. M. 253 au lieu de 251.

f) *Amide α-phénylbutyrylacétique.* $C_3H_7 - CO - CH(C_6H_5) - CONH_2$. F = 115°. — On en obtient 1,5 g. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné N o/o 6,93 au lieu de 6,83. Il donne avec le perchlorure de fer en solution alcoolique une coloration violette intense.

Chauffé avec de la phénylhydrazine il donne comme les amides β-cétoniques précédents la propyl-3 diphényl-1-4 pyrazolone-5. F = 151°5. N o/o (micro-Dumas) 10,09 au lieu de 10,07.

g) *Semi-amide phénylisobutylmalique.* $C_{14}H_{19}O_4N$. F = 200°. — Nous en obtenons 1 g. environ. Il présente les mêmes propriétés que les semi-amides précédents. Dosé acidimétriquement on trouve P. M. 266 au lieu de 267.

---

(1) Beckh, *Ber. d. chem. Gesells.*, 31 (1898), 3164.
(2) Dimroth et Feuchter, *Ber. d. chem. Gesells.*, 36 (1903), 2244.

b) *Amide α-phénylisovalérianylacétique.* $(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CO - CH(C_6H_5) - CONH_2$. F = 123°. — Nous en avons obtenu 2,4 g. Il donne avec le perchlorure de fer en solution alcoolique une intense coloration violette. Un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl a donné N o/o 6,42 au lieu de 6,39.

Chauffé avec la phénylhydrazine il donne une isobutyl-3 diphényl-1-4 pyrazolone-5. F = 170° N o/o (micro-Dumas) 9,70 au lieu de 9,58.

CONCLUSION

Le travail que nous avons effectué a eu pour but initial d'étudier le comportement du cyanure de benzyle vis-à-vis de certains acides α-cétoniques aliphatiques, il nous a conduit à la synthèse de quelques semi-nitriles acides alcools dont nous avons examiné les propriétés et les conditions d'hydrolyse.

Cette étude nous a imposé la préparation d'acides α-cétoniques et en particulier des acides méthyl-, éthyl- et isopropylpyruviques. Nous avons utilisé pour leur obtention la méthode de Wislicenus basée sur la condensation de l'oxalate d'éthyle avec les esters aliphatiques et l'hydrolyse ultérieure des esters oxalacétiques ainsi formés ; nous avons été amené à préciser certains points et à effectuer quelques remarques qui nous ont paru susceptibles d'intérêt pour la préparation de ces acides α-cétoniques.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

1) Au cours de la condensation de l'oxalate d'éthyle avec les esters aliphatiques en présence d'éthylate de sodium on peut remplacer l'éther comme solvant par du xylol sans affecter sensiblement le rendement en ester oxalacétique obtenu.

2) Les esters oxalacétiques que nous avons préparés sont hydrolysés par l'acide sulfurique à froid en donnant naissance aux anhydrides méthyl-, éthyl- et isopropyl-oxalacétiques, corps non isolés jusqu'à présent.

3) Dans le cas de l'ester méthyloxalacétique le rendement en anhydride correspondant est bon (60 o/o) et l'isolement de ce dernier permet, après hydrolyse et décarboxylation, d'obtenir l'acide méthylpyruvique très pur.

4) Nous avons constaté que la condensation du cyanure de benzyle avec les acides pyruvique et homopyruviques se faisait aisément et

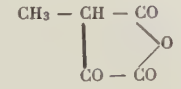
donnait naissance aux semi-nitriles phénylalcoylmaliques ; en opérant en présence de potasse avec une concentration en alcali libre de 3 o/o et à froid, on obtient régulièrement des rendements de l'ordre de 50 o/o. L'emploi du carbonate de potassium ou de la pipéridine comme agent de condensation ne présente pas d'avantage dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé.

5) L'hydrolyse des semi-nitriles acides alcools par l'acide sulfurique concentré et froid conduit aux semi-amides correspondants sans toucher sensiblement à la fonction alcool tertiaire. En opérant avec moins de précautions il y a coupure de la molécule au niveau de la fonction alcool tertiaire avec départ d'une molécule d'acide formique c'est-à-dire de $CO + H_2O$, et transformation d'une quantité plus ou moins importante de composé initial, selon la température, en amide β-cétonique.

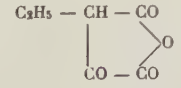
6) Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique, il y a à la fois hydrolyse et déshydratation des semi-nitriles acides alcools avec formation d'anhydrides maléiques disubstitués correspondants : cependant nous avons pu isoler dans la plupart des cas en petites quantités les produits d'hydrolyse intermédiaires : imides phénylalcoylmaliques et imides phénylalcoylmaléiques correspondants.

7) Les anhydrides maléiques disubstitués ainsi préparés sont facilement réductibles par l'amalgame de sodium en acides succiniques phényl-alcoylés. Ce procédé constitue une méthode détournée pour préparer les acides phényl-alcoylsucciniques qui sont difficilement accessibles par hydrolyse directe des dinitriles ou même des semi-nitriles semi-esters correspondants.

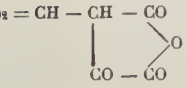
8) Au cours de ces recherches nous avons obtenu notamment à l'état pur les corps suivants qui à notre connaissance n'avaient pas été préparés.

I. 

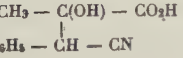
Anhydride méthyloxalacétique. $C_5H_4O_4$ (Méthyl-4 tétrahydrofurane-trione-2-3-5). F = 113°.

II. 

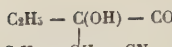
Anhydride éthyloxalacétique. $C_6H_6O_4$ (Ethyl-4 tétrahydrofurane-trione-2-3-5). F = 68°.

III. 

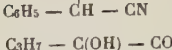
Anhydride isopropyloxalacétique. $C_7H_8O_4$ (Isopropyl-4 tétrahydrofurane-trione-2-3-5). F = 47°.

IV. 

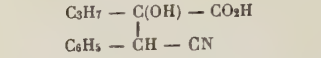
Semi-nitrile phénylméthylmalique. $C_{11}H_{11}O_2N$ (Phényl-2 méthyl-3 hydroxy-3 butane nitrile-1 oïque-4). F = 128°.

V. 

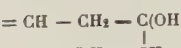
Semi-nitrile phényléthylmalique. $C_{12}H_{13}O_3N$ (Phényl-2 éthyl-3 hydroxy-3 butane nitrile-1 oïque-4). F = 140°.

VI. 

Semi-nitrile phénylpropylmalique $C_{13}H_{15}O_3N$ (Phényl-2 propyl-3 hydroxy-3 butane nitrile-1 oïque-4). F = 160°.

VII. 

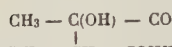
Semi-nitrile phénylisobutylmalique. $C_{14}H_{17}O_3N$ (Phényl-2 isobutyl-3 hydroxy-3 butane nitrile-1 oïque-4). F = 170°.

VIII. 

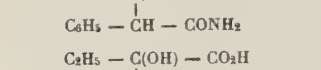
Semi-amide phénylméthylmalique. $C_{11}H_{13}O_4N$ (Phényl-2 méthyl-3 hydroxy-3 butane amide-1 oïque-4). F = 219°.

IX.

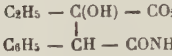
Semi-amide phényléthylmalique. $C_{12}H_{15}O_4N$ (Phényl-2 éthyl-3 hydroxy-3 butane amide-1 oïque-4). F = 185°.

X. 

Semi-amide phényl-propylmalique. $C_{13}H_{17}O_4N$ (Phényl-2 propyl-3 hydroxy-3 butane amide-1 oïque 4). F = 190°.

XI. 

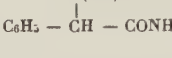
Semi-amide phényl-isobuty malique. $C_{14}H_{19}O_4N$ Phényl-2 isobutyl-3 hydroxy-3 butane amide-1 oïque-4). F = 200°.

XII. 

Imide phénylméthylmalique. $C_{11}H_{11}O_3N$ (Méthyl-3 hydroxy-3 phényl-4 pyrrolidinedione-2-5). F = 154°.

XIII.

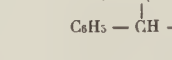
Imide phényléthylmalique. $C_{12}H_{13}O_3N$ (Ethyl-3 hydroxy-3 phényl-4 pyrrolidinedione-2-5). F = 84°.

XIV. 

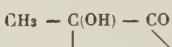
Imide phénylméthylmaléique. $C_{11}H_9O_2N$ (Phényl-4 méthyl-3 pyrrolinedione-2-5). F = 171°5.

XV.

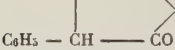
Imide phényléthylmaléique. $C_{12}H_{11}O_2N$ (Phényl-4 éthyl-3 pyrrolinedione-2-5). F = 117°.

XVI. 

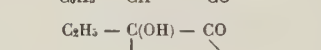
Anhydride α-phényl α′-méthylmaléique. $C_{11}H_8O_3$ F = 94°5.

XVII. 

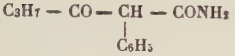
Anhydride α-phényl α′-éthylmaléique. $C_{12}H_{10}O_3$. F = 43°.

XVIII. 

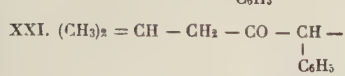
Anhydride α-phényl α′-propylmaléique. $C_{13}H_{12}O_3$. F = 45°.

XIX. 

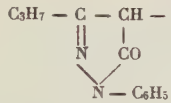
Ester isopropyloxalacétique. $C_{11}H_{18}O_5$ (Diester éthylique de l'isopropyl-3 butanedioïque-1 4 one-2). E_6 = 123°.

XX. 

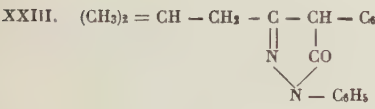
Amide phénylbutyrylacétique. $C_{12}H_{15}O_2N$ (Phényl-2 hexane amide-1 one-3). F = 115°.

XXI. 

Amide phénylisovalérianylacétique $C_{13}H_{17}O_2N$ (Phényl-2 méthyl-5 hexane amide-1 one-3). F = 123°.

XXII. 

Diphényl-1-4 propyl-3 pyrazolone-5. $C_{18}H_{18}ON_2$. F = 151°5.

XXIII. 

Diphényl-1-4 isobutyl-3 pyrazolone-5 $C_{19}H_{20}ON_2$. F = 170°.

BIBLIOGRAPHIE

F. Adikes et G. Andresen. — Zur Kenntnis der Reihe der Normalen aliphatischen Oxysäuren und der Ketosäuren. *Ann. Chem.*, **555** (1943), 41.

E. Arnold. — Ueber den Methyloxalessigester und Aethyloxalessigester. *L. A. Ann. Chem.*, **246** (1888), 329.

Barré. — Nouvelle méthode de préparation des acides α-cétoniques. *C. R. Ac. Sc.*, **184** (1927), 825.

W. Beckh. — Ueber den Phenylacetessigester. *Ber. d. chem. Gesells.*, **31** (1898), 3164.

E. E. Blaise. — Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Méthode de préparation des acides α-cétoniques. *Bull. Soc. Chim.*, **19** (1916), 10.

F. Bodroux et F. Taboury. — Synthèses effectuées avec le cyanure de benzyle. *C. R. Ac. Sc.*, **150** (1910), 531.

A. Bogojawlensky et J. Narbutt. — Esterificirungsversuche. *Ber. d. chem. Gesells.*, **38/3** (1905), 3344.

J. Bougault. — Sur le processus de la saponification des nitriles et des éthers par l'acide sulfurique concentré. *J. Pharm. Chim.*, **10** (1914), 297.

J. Bougault. — Sur l'anhydride phényloxymaléique. *C. R. Ac. Sc.*, **162** (1916), 760.

M. L. Bouvault. — Sur un procédé commode et rapide de saponification des nitriles. *Bull. Soc. Chim.*, **9** (1893), 368.

L. Bouvault et R. Locquin. — Préparation des éthers et des acides α-cétoniques à l'aide des éthers oxymidés. *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1904), 1146.

J. W. Brühl — Ueber Alkoholate. *Ber. d. chem. Gesells.*, **37/2** (1904), 2066.

Mad. Carles-Buvat. — Contribution à l'étude analytique de l'acide malique et de l'acide oxalacétique. *Thèse Doct. Pharm.* Strasbourg (1945, juin, 20.

L. Claisen et O. Lowmann. — Ueber eine neue Bildungsweise des Benzoylessigäthers. *Ber. d. chem. Gesells.*, **20/1** (1887), 651.

P. Cordier. — Sur la condensation de l'acide benzylpyruvique avec le cyanure de benzyle. *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1427.

P. Cordier. — Sur l'acide phénylpyruvique ; étude de son produit de condensation avec le cyanure de benzyle. *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 1412.

P. Cordier et J. Moreau. — Sur la condensation de l'acide phénylglyoxylique avec le cyanure de benzyle. *C. R. Ac. Sc.*, **214** (1942), 62.

P. Cordier et J. Moreau. — Sur le semi-nitrile phénylbenzyloxysuccinique. *C. R. Ac. Sc.*, **217** (1943), 199.

Cox. Mc. Elvain. — Ethyl Ethoxalylpropionate. *Org. Synth.*, **17** (1937), 54.

De Jong. — Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Brentztraubensäure. *Ann. Chem.*, **319** (1901), 121.

O. Dimroth et H. Feuchter. — Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester. *Ber. d. chem. Gesells.*, **36/2** (1903). 2238.

Mlle B. Leroy. — Sur l'anhydride phényloxymaléique. *Thèse Doct. Pharm.* Paris (1932).

R. Locquin. — Sur les éthers et les acides α cétoniques ou composés homo-pyruviques. *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1904), 1150.

R. Locquin. — Action de l'acide nitreux et de ses dérivés sur les éthers et sur les acides cétoniques substitués. *Thèse Doct. ès Sciences Phys.* Paris (1904).

A. Ogata et C. Ito. — Benzylmethylcetone and Phenylsulfonal. *J. Pharm. Soc. Japan.*, **409** (1916), 209.

L. Simon. — Action des composés cétoniques dissymétriques sur les amines aromatiques primaires. *Bull. Soc. Chim.*, **13** (1895), 335.

L. Simon. — Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique. *C. R. Ac. Sc.*, **125** (1897), 534.

L. Simon. — Sur l'acide oxalacétique. *C. R. Ac. Sc.*, **137** (1903), 855.

L. Simon. — Sur un produit d'altération spontanée de l'éther oxalacétique. *C. R. Ac. Sc.*, **138** (1904), 1505.

F. W. Upson et Th. J. Thomson. — The preparation and Proprieties of several Phenyl, Alkyl-succinic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **441** (1922), 181.

W. Tschelinzew et W. Schmidt. — Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Ketonsäuren *Ber. d. chem. Gesells.*, **62** (1929), 2212.

Van der Sleen. — Die Vinylglykolsäure (1, 3 Bütenolsäure) und ihre Umvandelungen. *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **21** (1902), 231.

W. Wislicenus. — Ueber die Synthese von Ketonsäureestern. *Ann. Chem.*, **246** (1888), 306.

W. Wislicenus und E. Arnold. — Ueber den Methyloxalessigester. *Ber. d. chem. Gesells.* **20/3** (1887). 3394.

Wolf. — Ueber die Parabrenztraubensäure. *Ann. Chem.*, **305** (1899). 154.

N. Zelinsky, und L. Buchstab. — Ueber stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren. *Ber. d. chem. Gesells.*, **24** (1891), 1878.

(Travail effectué au Laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg).

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 557, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL. N° 617 — 4-1947.

RÉDUCTION DES MINERAIS DE ZINC A L'AIDE DE CARBURE DE CALCIUM

Par Mlle Marie-Louise JUNGFLEISCH

INTRODUCTION

La métallurgie du zinc en se développant a beaucoup évolué ces dernières années. La production annuelle mondiale de ce métal dépassait avant la guerre le million et demi de tonnes et les Etats-Unis premiers producteurs ont beaucoup contribué à la mise au point des procédés qui sont de trois sortes :

Thermiques ou par voie sèche,

Electrolytiques ou par voie humide,

Electrothermiques.

Nous allons examiner rapidement les avantages et inconvénients de chacun d'eux afin de pouvoir les comparer au procédé étudié ici.

Métallurgie thermique

Les minéralogistes ont distingué et étudié un grand nombre d'espèces minérales contenant du zinc. Les métallurgistes classent en deux catégories seulement les minerais exploitables :

1° Les blendes qui comprennent tous les minerais sulfurés ;

2° Les calamines ceux qui sont oxydés, smithsonite CO_3Zn ou calamine proprement dite SiO_4Zn_2, H_2O.

Ces dernières sont tout d'abord calcinées à 300° afin d'éliminer l'eau et l'anhydride carbonique qu'elles contiennent avant de les réduire. Les blendes pulvérisées sont grillées et transformées en oxyde selon la réaction :

(1) $$SZn + 1{,}5O_2 + 6N_2 \rightarrow ZnO + SO_2 + 6N_2.$$

Il faut opérer à 900° au minimum pour être certain de décomposer le sulfate de zinc qui, au-dessous se forme avec facilité. Bien que la réaction soit fortement exothermique, la chaleur dégagée ne suffit

pas pour maintenir la température au degré voulu. On comptait autrefois une dépense de 120 kg. de houille par tonne de blende grillée. Cependant on a pu mettre au point en particulier aux Etats-Unis (New-Jersey C°) un système de récupération permettant de chauffer les fours avec une faible consommation de combustible. De longues études du grillage de la blende ont permis de le pratiquer dans des fours continus. L'anhydride sulfureux est condensé sous forme d'acide sulfurique dont la vente en Belgique, avant la guerre, ne couvrait pas toujours les frais de grillage.

L'oxyde de zinc, volatil, est entraîné par les gaz de la réaction et même après un dépoussiérage électrique, on compte une perte minima de 5 o/o en zinc qui a pu être réduite à 2 o/o dans les installations modernes.

La réduction de l'oxyde s'effectue à l'aide de carbone selon :

(2) $$ZnO + C \rightleftarrows Zn + CO - 53{,}3 \text{ calories}$$

réaction réversible, endothermique dans le sens de la formation de zinc. En élevant la température à un degré suffisant, on doit opérer la réduction. C'est bien ce qui se produit déjà aux environs de 1 000° mais à cette température, le métal est à l'état de vapeur et on ne peut songer à le rassembler au fond d'un creuset comme cela se pratique pour presque toutes les métallurgies.

Jusqu'à ces dernières années, le mercure et le zinc étaient les seuls métaux obtenus par condensation de leur vapeur ; il faut y ajouter aujourd'hui le magnésium qui est de plus préparé dans le vide. En ce qui concerne le zinc, Bodenstein (1) a montré que la réduction de l'oxyde par le carbone est une réaction réversible et que pour chaque température s'établit une tension fixe de la phase gazeuse constituée par des volumes égaux de vapeur de zinc et d'oxyde de carbone. Cette pression atteint une atmosphère à 780°, mais l'équilibre n'est établi qu'au bout de plusieurs jours. Dans la pratique, il faut chauffer beaucoup plus haut, parfois à 1 500°. En même temps de l'oxyde de carbone se décompose suivant l'équation :

(3) $$2CO \rightleftarrows CO_2 + C + 38{,}4 \text{ calories}$$

de sorte que l'on se trouve en présence de plusieurs équilibres superposés parmi lesquels il n'est pas facile de se reconnaître.

Le procédé thermique appliqué sous cette forme présente de nombreux inconvénients. Tout d'abord il est grand consommateur de charbon, ensuite la condensation du zinc se fait mal, en partie sous forme de poussières métalliques et d'oxyde qui se forme dès que les gaz renferment 5 à 6 o/o d'anhydride carbonique. On peut en récupérer une partie mais il faut compter 10 o/o de perte au minimum.

Enfin on n'est jamais parvenu à opérer la réduction de l'oxyde dans des appareils de grandes dimensions. On en est resté aux cornues belges contenant 30 à 40 kg. de charge ou aux moufles de Silésie dont la capacité ne dépasse guère 100 kg. On réunit un grand nombre de ces appareils dans un même four chauffé au gaz avec récupération. Les fours Siemens à inversion de l'usine de Duisbourg-Manheim contiennent chacun 216 creusets chargés à 60, 65 kg. de blende grillée pour 25 kg. de charbon et la production quotidienne de zinc 99,9 après raffinage atteint 20 tonnes. De cette division de la matière en de nombreux récipients résulte une grande dépense de main-d'œuvre, d'abord pour la construction des cornues, ensuite pour leur chargement, leur surveillance et leur déchargement.

Plusieurs ingénieurs ont tenté de prendre le procédé continu. Il convient de citer dans cet ordre d'idées les intéressants travaux de M. Dony-Hénault et de ses collaborateurs. Le savant belge travaille en circuit fermé réduisant l'oxyde de zinc par l'oxyde de carbone. La vapeur de zinc entraînée se condense sous la forme liquide et le mélange gazeux oxyde de carbone-anhydride carbonique passant sur du charbon incandescent est ramené à l'état d'oxyde de carbone et utilisé pour la réduction d'une nouvelle quantité d'oxyde de zinc.

L'inconvénient principal du dispositif est la nécessité de maintenir le rapport oxyde de carbone sur anhydride carbonique à une valeur très élevée, faute de quoi le métal s'oxyde partiellement et se condense sous forme de poussière.

Le zinc brut contient comme impuretés le plus souvent du plomb, du fer et de l'oxyde de zinc parfois même de l'arsenic et du cadmium. On le purifie par fusion au four à réverbère à sole inclinée ou par distillation.

Méthodes électrolytiques

Elles sont plus récentes que les précédentes et se sont beaucoup développées aux Etats-Unis où elles ont été très soigneusement étudiées. Nous n'en donnerons donc que le principe.

Le minerai grillé, contenant surtout de l'oxyde de zinc, est traité dans le procédé Winnington par une solution de chlorure de calcium et un courant d'anhydride carbonique afin de dissoudre le zinc sous forme de chlorure :

$$(4) \qquad ZnO + Cl_2Ca + CO_2 \rightarrow CO_3Ca + Cl_2Zn.$$

On filtre et soumet la solution de chlorure de zinc à l'électrolyse. On obtient un zinc pur à 99,9 o/o mais spongieux et qu'il faut refondre.

Le procédé Höpner utilise des pyrites zincifères contenant 10 à 20 o/o de zinc. On grille à 500° environ un mélange pyrites-chlo-

rure de sodium et le sulfure de zinc est transformé en sulfate qui réagit sur le chlorure selon la réaction :

(5) $$SO_4Zn + 2ClNa \rightarrow SO_4Na_2 + Cl_2Zn.$$

On élimine le sulfate de sodium par cristallisation en refroidissant la solution vers 5° ou 6°. Il en reste une partie en solution ainsi que des sels de fer et de manganèse que l'on précipite par chauffage avec une solution d'hypochlorite de chaux.

La solution est soumise à l'électrolyse. Les cellules utilisées sont séparées par des diaphragmes formés par de la mousseline recouverte de silice. On électrolyse sous 3 volts 1/2 et 100 ampères par mètre carré.

Le procédé Harz utilise également des minerais pauvres en zinc (16 o/o) que l'on soumet à un grillage ménagé pour obtenir le sulfate. On le purifie en éliminant le fer et cristallise par refroidissement puis électrolyse la solution de sulfate.

Ces opérations sont assez délicates. Il faut employer des solutions pures et par conséquent des minerais de composition bien déterminée. Elles sont plus coûteuses que celles de la métallurgie thermique. La consommation de courant est élevée, on compte 4 000 kilowatts-heure par tonne de zinc. Leur avantage est de conduire directement à un métal très pur.

Méthodes électrothermiques

Un certain nombre de procédés utilisent le chauffage électrique. Dans la plupart des cas la température dépasse 1 000° et les difficultés de condensation du métal sont très grandes. Le procédé Gustave Laval a cependant été appliqué en Suède.

Dans les fours Cote et Pierron (Pau), on réduit, vers 1 000°, le sulfure de zinc par le fer selon la réaction :

(6) $$SZn + Fe \rightarrow SFe + Zn.$$

Le mélange blende-tournure de fer est placé entre les pôles d'un arc électrique. Il y a fusion et le plomb reste au fond du creuset, ensuite le sulfure de fer et la scorie surnagent.

Le zinc au contraire distille, on le condense et le fait ruisseler à l'état liquide. Il faut 900 kg. de fer par tonne de zinc. La condensation de la vapeur est difficile à obtenir sans altération et le fait qu'elle soit toujours incomplète semble avoir fait renoncer à ce procédé.

Un certain nombre de méthodes permettant comme cette dernière de réduire directement les sulfures ont été proposées soit qu'il s'agisse d'une réduction par le calcium, soit par le carbure de calcium, soit par l'hydrogène ou des gaz réducteurs.

Procédés de réduction directe des minerais de zinc

1° *Par des gaz réducteurs.* — En dehors des travaux déjà signalés (Dony-Hénault (2) et Decroly (3)) sur la réduction de l'oxyde de zinc à l'aide d'oxyde de carbone ou par le gaz naturel selon la réaction :

$$ZnO + CH_4 \rightarrow Zn + CO + 2H_2 \quad (7)$$

d'après Candea et Kühn (4), R. S. Dean (5), Maier (6) ont étudié la réduction directe de tous les minerais même sulfurés par des gaz.

K. Friedrich (7) a proposé l'emploi d'hydrogène ou de gaz à l'eau pour réduire directement la blende à 1 000° ou 1 100° selon l'équilibre :

$$SZn + H_2 \rightarrow Zn + SH_2 \quad (8)$$

que l'on déplace dans le sens de la formation de zinc en fixant l'hydrogène sulfuré par de la chaux.

Lorsqu'il s'agit de minerais oxydés (carbonates, silicates), on peut utiliser le gaz à l'eau, le gaz d'éclairage, le méthane du gaz naturel froid ou chaud selon L. Silberstein (8).

2° *Par le carbone en ajoutant un fondant.* — L'addition d'un fondant tel que l'oxyde de fer (minerai) ou la chaux permettrait d'après Biewend (9) et Grauman (10) d'éviter le grillage préalable des blendes.

De même Därmstäter (10) et Brown Oerslerle (11) ont proposé de réduire au four électrique le mélange blende-chaux-charbon d'après la réaction :

$$2SZn + 2CaO + 7C \rightarrow 2Zn + 2C_2Ca + 2CO + CS_2. \quad (9)$$

Mais M. A. Johnson a montré que le procédé n'était pas économique.

3° *Par le calcium métallique.* — P. Alexander (13) avait proposé de réduire le sulfure par du calcium métallique finement pulvérisé et exempt d'oxyde. Des barres de calcium seraient déposées dans un récipient cylindrique chauffé électriquement et on porterait au rouge en présence d'hydrogène. Après refroidissement, on broierait le métal et le mélangerait avec le composé à réduire avant de soumettre le mélange à la température de réaction.

Cette fois encore, le procédé n'était pas économiquement applicable.

4° *Par le carbure de calcium.* — En 1910, A. Van Casteel (14) avait pensé réduire l'oxyde de zinc par le mélange carbone-carbure alcalino-terreux, le carbure seul donnant une réaction trop brusque

pour obtenir une bonne condensation du zinc. Deux ans plus tard, R. Von Zelewski (15) étendait l'emploi du carbure au cas de la blende proposant d'opérer dans de grands moufles en maçonnerie chauffés électriquement. Le procédé ne reçut cependant pas d'application pratique, le carbure de calcium étant à cette époque encore peu utilisé.

En 1926, Witteck (16) suggérait également de réduire les minerais de zinc et en particulier les calamines par les résidus de la préparation de la cyanamide soit carbure de calcium et carbone en présence d'azote, d'hydrogène et autres gaz réducteurs.

Sous cette forme, le procédé ne fut pas appliqué mais il est possible d'améliorer les conditions dans lesquelles la réaction doit se produire et de modifier ainsi l'appareillage.

En abaissant la température de distillation du métal, on pourrait faciliter sa condensation et éviter les inconvénients rencontrés jusqu'ici dans beaucoup de composés thermiques ou électrothermiques.

Les métaux volatils peuvent être déplacés de leurs composés binaires en chauffant ces derniers dans le vide avec du calcium métallique (17).

Le carbure de calcium est un composé faiblement exothermique qui, à chaud, se comporte comme un mélange de calcium et de carbone (18).

C'est ainsi que les chlorures alcalins et alcalino-terreux sont décomposés suivant la réaction :

(10) $$C_2Ca + 2ClNa \rightleftarrows 2C + Cl_2Ca + 2Na.$$

Dans le vide à 800°, le sodium se volatilise seul et peut être recueilli. Les sulfures se comportent en général comme les chlorures. Si leur métal est volatil, il peut être libéré soit dans le vide, soit dans un gaz réducteur ou inerte. Par exemple, avec la blende :

(11) $$SZn + C_2Ca \rightleftarrows SCa + 2C + Zn + 55 \text{ calories environ.}$$

La réaction diffère de celle de la réduction de l'oxyde en ce qu'elle est fortement exothermique.

Dans le vide, la vapeur de zinc est mise en liberté dès la température de 700°. Le métal peut être condensé avec facilité à l'état liquide (Eb. 907°, F. 414° sous 760 mm.).

On peut éviter la formation de poussière. Nous avons donc recherché quelles étaient les meilleures conditions d'obtention du zinc à basse température. Un résumé des principaux résultats a déjà été publié (19).

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS SOUS VIDE

Appareil

Nous avons effectué au laboratoire un grand nombre de préparations de zinc à partir de différents minerais et de carbure de calcium en variant les conditions opératoires. Nous avons utilisé plusieurs fours électriques, construits au laboratoire et permettant d'atteindre des températures variant entre 600° et 1 100°. Ils sont constitués (fig. 1) par un tube de porcelaine T_1 autour duquel on enroule en spirale un fil résistant de nikrome. On l'isole par un ciment spécial au silicate d'alumine, laisse sécher, puis calorifuge par de l'amiante. Enfin une enveloppe extérieure le consolide.

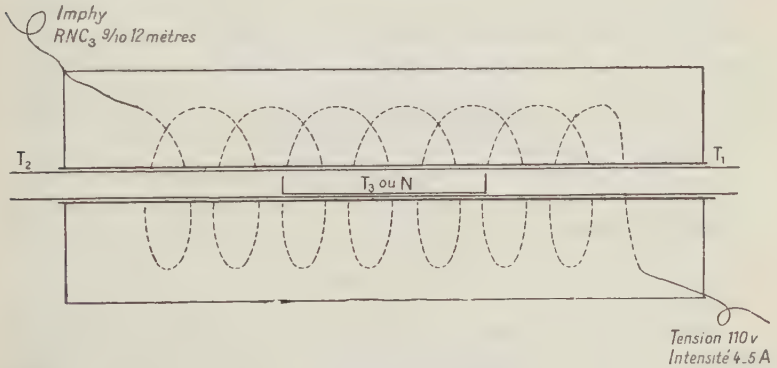


Fig. 1.

La réaction s'effectue dans un tube intérieur de porcelaine T_2 (Pytagoras) faisant 18 mm. de diamètre intérieur et chauffé sur une longueur de 30 cm. Le mélange blende-carbure de calcium est placé dans une nacelle N ou un tube d'acier T_3 selon les cas, de 12 cm. de longueur et contenant au maximum 20 g. de mélange. Dans ces conditions et en plaçant la nacelle au milieu du four, on obtient une température uniforme.

L'un des fours à enroulement de grosse section fonctionnait à l'aide d'un transformateur sur 20 volts et 25 ampères permettant de maintenir une température de 850° avec une puissance d'environ 500 watts. Deux autres fours, branchés directement sur le secteur,

ont été construits pour une température maxima de 1 100° avec 12 m. de fil d'alliage RNC_3 9/10 d'Imphy. La tension aux bornes est de 110 volts et l'intensité varie de 4 à 5 ampères à l'aide d'un rhéostat placé en série dans le circuit du four. Après 1 heure de chauffage sous 4,5 ampères, la température moyenne à l'intérieur du tube T_2 atteint 800°. En ramenant l'intensité à 3,8-3,9 ampères, on la maintient constante. Elle est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique en platine-platine rhodié relié à un milliampèremètre thermique à spot branché sur un accumulateur. Le couple est isolé et protégé par du quartz.

Jusqu'à 1 000°, le système fonctionne sans inconvénient mais aux environs de 1 100°, le quartz des gaines est très vite détérioré par les chauffages successifs (point de transformation du quartz). De plus les tubes de porcelaine ne résistent pas longtemps à ces températures. Mais l'appareillage convient parfaitement lorsqu'on veut obtenir des températures variant entre 700° et 900°. Nous avons dû remplacer un certain nombre de tubes Pytagoras qui à la longue se fondent et ne sont plus étanches.

Dans les premiers essais effectués sous vide, nous avons utilisé des tubes T_2 non en porcelaine mais en pyrex protégés par un enroulement d'amiante pour éviter l'adhérence à chaud à la paroi du four. Ces tubes étaient fermés à l'une des extrémités et reliés d'autre part à une trompe à mercure dont le vide primaire était obtenu à l'aide d'une pompe à palettes.

Le zinc se condensait à la sortie du four sur les parois froides du tube de pyrex formant un miroir métallique, sans dispositif spécial de refroidissement.

Mode opératoire

La blende est finement pulvérisée et parfaitement desséchée. On broie rapidement le carbure de calcium conservé à l'abri de l'humidité dans une boîte en fer et débarrassé de la chaux qui le recouvre extérieurement. On pèse les deux produits le plus vite possible et les mélange par un dernier broyage puis les introduit dans le tube d'acier T_2 à l'intérieur de T_3. On ferme l'appareil, branche le four et fait le vide.

Sous un vide de l'ordre du millimètre de mercure, le zinc commence à distiller entre 700° et 750°.

Après chaque opération, un dosage volumétrique au ferrocyanure de potassium de la solution chlorhydrique de zinc permet de calculer rapidement le rendement en fonction de la quantité de métal introduite sous forme de blende. En effet, les solutions d'ions Zn^{++} (milieu chlorhydrique) donnent quantitativement avec le ferrocyanure de potassium un précipité blanc de ferrocyanure double de potassium

et de zinc $K_2ZnFe(CN)_6Zn_2Fe(CN)_6$. On prépare une solution type de ferrocyanure $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$ et la compare à une solution étalon de zinc. La fin du titrage est observée par formation d'une coloration brune qui se développe lorsqu'on met en présence (méthode à la touche) une goutte de solution contenant une trace de ferrocyanure en excès et une goutte de solution de nitrate d'urane à 15 o/o. Le dosage doit être effectué à chaud (50°) mais sans ébullition (décomposition du ferrocyanure de potassium) et en milieu faiblement acide : neutralisation de la solution plus 3 cm³ en excès d'acide chlorhydrique pour 300 cm³ de solution. Il faut éliminer auparavant le fer ferrique par précipitation à l'ammoniaque en milieu tampon de chlorure d'ammonium, le cadmium, l'arsenic en précipitant par l'hydrogène sulfuré en milieu acide, ces impuretés étant les seules nuisibles au dosage que nous ayons rencontrées dans les minerais utilisés. Les blendes sont attaquées d'abord par l'eau régale évaporée doucement jusqu'à siccité puis par l'eau régale additionnée de chlorate de potassium.

Nous avons employé des blendes de différentes origines : blende pure à 63,7 o/o de zinc, blendes de Concilio à 50 o/o ces dernières contenant du fer, blendes de Bretagne contenant du fer et du plomb. L'arsenic s'y trouve également présent (blendes de Concilio) mais en faible quantité.

A la fin de chaque opération, le tube d'acier contient un mélange dans lequel on retrouve l'excès de carbure de calcium, du sulfure de calcium, du charbon divisé.

Il est nécessaire de partir d'un excès de carbure de calcium à cause de son inévitable altération par l'humidité au moment du broyage et de la préparation du mélange. En effet, nous avons constaté en dosant le carbure utilisé par la quantité d'acétylène qu'il est susceptible de fournir qu'il titre, après broyage, environ 80 o/o, 20 o/o étant transformés en chaux. Pour évaluer les pertes au moment de la préparation du mélange carbure-blende, nous avons dosé le carbure seul au moment de son broyage puis au bout de 5 à 10 minutes, temps nécessaire à la préparation du mélange et à son introduction dans le four.

On constate en moyenne 10 o/o de perte après 5 minutes et 20 o/o après 10 minutes. Il faut en tenir compte dans le calcul des quantités utilisées et pour éviter un abaissement du rendement de la réaction employer une fois et demie la théorie.

Cependant, si on opérait sur de grandes quantités, ces pertes seraient à peu près nulles. On effectuerait le broyage du carbure en atmosphère d'azote comme cela se pratique couramment dans l'industrie et ne redouterait aucune altération du carbure au moment de son introduction dans le four. Un excès de 5 o/o serait alors très suffisant.

Il est indispensable de sécher aussi parfaitement que possible l'appareil avant chaque préparation et il est difficile d'éviter, surtout lorsqu'on n'opère pas sous vide, toute trace d'humidité. Au début du chauffage, on observe alors un dégagement d'acétylène facilement caractérisé par formation d'acétylure cuivreux rouge ou de produits de condensation bruns dans l'acide sulfurique mais il cesse au bout d'un quart d'heure de chauffage. Cette altération du carbure pourrait comme les précédentes être évitée.

Résultats expérimentaux

Le tableau I donné page 152 permettra de comparer les résultats des différents cas étudiés.

Les premiers essais qualitatifs ont montré que le zinc commençait à distiller vers 750° (vide de 1 mm.) formant sur les parois froides du tube pyrex un miroir métallique propre avec des cristaux sur la face interne.

Nous sommes ensuite (essai 3) partis des quantités calculées de blende et de carbure de calcium mais le rendement fut très mauvais, une partie du carbure s'étant altérée (voir à ce sujet p. 136). Nous avons donc utilisé un fort excès de carbure soit deux fois la théorie (essai 4) et déplacé les 89 o/o du zinc de la blende. Nous étions en effet partis de 10 g. de blende à 63,7 o/o et avons obtenu 6,15 g. de métal. La température maxima avait été de 1 100° et la température moyenne de 1 000° pendant 2 heures.

L'abaissement de la température à 800° (essai 18) avec la même durée de chauffage n'a donné que 55 o/o du zinc de la blende.

Afin d'accélérer la réaction, nous avons essayé d'ajouter au mélange carbure-blende du chlorure de sodium (F. 801°) qui jouerait le rôle de fondant et faciliterait le contact entre les solides en présence. Le rendement atteignait alors (essai 19) 86 o/o dans les mêmes conditions.

Nous sommes partis pour l'essai 18 d'une quantité de minerai correspondant à 6 g. de zinc. Mais on est limité par le volume de la nacelle lui-même déterminé par les dimensions et le pouvoir calorifique du four. En présence de chlorure de sodium, les quantités de minerais correspondent à 2 g. de métal. Qu'il s'agisse de 2 ou 6 g. de zinc, les résultats sont identiques et dans la suite, lorsque nous avons utilisé des blendes de richesse moyenne (50 o/o de zinc), nous sommes toujours partis de 4 g. de minerai.

L'emploi d'un vide pouvant présenter certains inconvénients pour l'appareillage lorsqu'on opère sur de grandes quantités, nous avons cherché quels étaient les gaz susceptibles d'être utilisés pour constituer une atmosphère inerte ou réductrice.

CHAPITRE II

ESSAIS SOUS HYDROGÈNE

Afin d'obtenir un courant lent d'hydrogène sec et exempt d'oxygène, nous avons fait passer le gaz des bouteilles d'abord sur de l'amiante platinée chauffée par une résistance électrique. Il barbote ensuite dans l'acide sulfurique et pénètre dans le tube laboratoire T'_2 ouvert aux deux extrémités. A la sortie, un barboteur sulfurique assure l'étanchéité du système. Le courant gazeux est réglé très lentement (environ une bulle en 2 secondes). Une nacelle N remplace le tube T_3, sa capacité est la même.

Lorsqu'on n'ajoute pas de chlorure de sodium, au mélange initial, le résidu n'est pas aggloméré, il est pulvérulent et n'adhère pas aux parois de la nacelle. Celle-ci n'est pas altérée par les chauffages successifs, il n'y a pas attaque de l'acier aux températures envisagées : maximum 1 100° et moyenne 800°. Ce détail est intéressant car il permet d'envisager l'emploi de plus grands appareils en acier bien étanches, moins coûteux que les fours à parois de réfractaires et mieux adaptés au chauffage extérieur électrique.

Pour des quantités de chlorure de sodium ne dépassant pas 50 o/o du mélange, le résidu n'est pas fortement aggloméré et dans ce cas encore, on ne constate pas d'attaque de l'acier sauf par abandon à l'humidité atmosphérique entre les expériences.

Comparaison avec les essais sous vide

Dans des conditions analogues à celles des essais sous vide, nous avons constaté que la réaction était plus lente à la pression atmosphérique sous hydrogène. Ce n'est pas surprenant, le vide favorisant la distillation de la vapeur de zinc.

Après 2 heures de chauffage à 1 000° (essai 8), nous n'obtenions que 65 o/o du métal. On pourra comparer aux résultats des essais sous vide figurant dans le tableau I, p. 152. Après 3 h. 30 (essai 10), le rendement n'atteint encore que 75 o/o.

Comme nous l'avons déjà vu, l'addition de chlorure de sodium permet de réduire la durée de chauffage et la température moyenne. On comparera à ce sujet les essais 47 et 49. Ainsi il suffit de maintenir la température à 825° pendant 3 h. 30 pour obtenir un rendement en zinc de 95 o/o au lieu de 1 000° pendant 3 h. 30 sans chlorure (essai 33).

Dans ces conditions, la condensation du métal est facile ; il rencontre immédiatement une zone froide. Un dispositif de refroidissement est placé à la sortie de la nacelle et constitué par une gaine d'acier dans laquelle circule un courant d'eau froide. Le zinc se condense alors à l'état solide et l'on obtient des cristaux brillants et très propres réunis en une masse spongieuse. Sans ce dispositif, le métal se condense à l'état liquide et se solidifie en un globule dense de faible surface. De toute façon, la formation de vapeur divisée est évitée.

L'emploi d'hydrogène comme atmosphère gazeuse a l'avantage d'éviter tout risque d'oxydation du métal mais a l'inconvénient de nécessiter une purification préalable du gaz. Toute trace d'oxygène donnerait naissance à de la vapeur d'eau dans le four et ceci doit être absolument évité. Un certain nombre d'essais : 13, 14, 22, 26, 28, 31 ont donné un mauvais rendement à cause de cette formation d'eau par défaut de purification de l'hydrogène (courant gazeux trop rapide). Un brusque dégagement dû à la combustion explosive de l'hydrogène risque de se produire et nous avons dû plusieurs fois interrompre les préparations à la suite d'une rentrée d'air dans l'appareil. Industriellement, on utilise très souvent l'hydrogène pur et sec et il n'y aurait pas à redouter d'inconvénients.

Nous avons cependant pensé qu'il pourrait être plus avantageux d'utiliser des gaz inertes ou certains mélanges industriels. Tout d'abord il fallait vérifier que les constituants de ces mélanges n'avaient pas d'action nuisible sur les produits de la réaction aux températures envisagées.

CHAPITRE III

UTILISATION DES GAZ INERTES

Azote

Comme dans le cas de l'hydrogène, nous avons fait passer un courant très lent de gaz bulle à bulle. Il provenait des bouteilles sous pression et abandonnait toute trace d'humidité en traversant d'abord plusieurs colonnes desséchantes et barbotant ensuite dans l'acide sulfurique. Les traces d'oxygène sont éliminées par passage sur du cuivre chaud.

La réaction se produit de façon comparable au cas de l'hydrogène. Ainsi (essais 86 et 92) aux environs de 800°, on déplace en 3 h. 30

les 90 à 95 o/o du métal. Ceci montre que l'hydrogène n'intervient pas comme réducteur de la blende à la température envisagée. La référence bibliographique 7 indique une réduction de la blende par l'hydrogène mais à la température de 1 100°.

On pouvait redouter une action de l'azote sur le carbure de calcium. En effet, la cyanamide (CN)NCa se forme par chauffage du carbure de calcium dans un courant d'azote. La réaction 12 est fortement exothermique ; elle se produit entre 700° et 800° et la température monte jusqu'à 1 000° :

(12) $$C_2Ca + N_2 \rightarrow (CN)NCa + C + 74{,}9 \text{ calories}$$

pour de faibles quantités de produits et à 1 200° lorsqu'on en traite un plus grand volume. Il faut d'ailleurs l'amorcer (résistance spirale chauffée au rouge dans la masse de carbure).

Le milliampèremètre thermique n'accuse aucune élévation de température dans les préparations de zinc sous azote effectuées entre 800° et 850°. Nous avons d'autre part recherché la cyanamide dans le résidu de ces préparations mis en solution dans l'eau. Après avoir éliminé les ions S^{--} par ébullition en présence d'acide chlorhydrique, on neutralise par l'ammoniaque et verse du nitrate d'argent. Le chlorure d'argent (ions Cl^-) du résidu se dissout par formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$, tandis que le précipité argentique jaune de la cyanamide doit apparaître. Mais nous n'avons pu le mettre en évidence.

A une température plus élevée (essais 94 et 96), il ne s'est pas non plus produit de cyanamide mais nous avons relevé la présence de traces de cyanure dans les résidus de ces deux préparations effectuées à 900° et 1 000°. On le caractérise facilement par l'odeur et la formation de bleu de Prusse. Cependant, il ne s'agit que de faibles quantités et le rendement n'est pas diminué.

On peut donc utiliser l'azote sans inconvénients surtout si l'on opère sous pression réduite et aux environs de 800°.

Sur de petites quantités et aux températures de 900° et 1 000° nous n'avons pas constaté de pertes sensibles en carbure. Il est probable que la réaction 11 (p. 134), mettant en liberté une phase gazeuse Zn se produit de préférence à la réaction 12 (p. 141).

Gaz carbonique

Nous avons vu que la réduction de l'oxyde de zinc par l'oxyde de carbone devait être réalisée en maintenant le rapport oxyde de carbone sur anhydride carbonique à une valeur très élevée pour éviter la réaction secondaire :

(13) $$CO_2 + Zn \rightleftarrows ZnO + CO.$$

Effectivement, nous avons constaté une oxydation superficielle du métal préparé en atmosphère de gaz carbonique. Un échantillon de zinc de la préparation 116 (sous anhydride carbonique pur) pulvérulent et apparemment oxydé est lavé à l'aide du mélange carbonate d'ammonium-chlorure d'ammonium-ammoniaque pour dissoudre l'oxyde de zinc. On détermine la fraction oxydée qui atteint 3 o/o. Un deuxième échantillon de la même préparation mais non pulvérulent présente une oxydation inférieure à 0,5 o/o.

Nous avons constaté (essai 115) qu'il se produisait en réalité la réaction :

(14) $$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

remarquant qu'il y avait une augmentation très sensible du débit gazeux entre l'entrée et la sortie du four. Dans ces conditions, il est difficile de préparer des mélanges en proportions bien établies anhydride carbonique-azote par exemple. Nous avons cependant réalisé deux préparations en présence de mélanges : gaz d'éclairage-anhydride carbonique (essai 109) et hydrogène-anhydride carbonique (essai 110), ce deuxième composant n'intervenant que pour une faible proportion de l'ordre de 5 à 10 o/o. Dans ces conditions, le zinc n'est pas sensiblement oxydé.

Les mélanges gazeux tels que le gaz à l'eau, le gaz pauvre, le gaz d'éclairage ne contenant pas plus de 5 o/o d'anhydride carbonique n'oxyderaient donc pas sérieusement le métal. Si une légère oxydation se produisait (pour une teneur supérieure à 5 o/o) elle ne serait que superficielle et nous avons vu que l'oxydation était négligeable pour du zinc non pulvérulent.

Gaz naturel

Le gaz naturel contient une très forte proportion de méthane (environ 88 o/o pour le gaz de Saint-Gaudens) le reste étant composé de carbures supérieurs et de 3 o/o d'azote. Nous avons vu que certains auteurs avaient envisagé non seulement la réduction de l'oxyde de zinc mais aussi celle du sulfure.

A la température de 800° et dans les conditions habituelles, séchant le gaz sur du chlorure de calcium et du silicagel (essai 118), nous avons déplacé à l'aide du gaz de Saint-Gaudens 12 o/o seulement du zinc d'une blende pure. Nous l'avons également employé en même temps que le carbure (essai 117) mais le rendement n'atteint que 65 o/o.

Etudiant également la réduction de l'oxyde (essai 119) par le gaz naturel sans carbure, nous n'avons obtenu que 45 o/o de zinc alors que dans les mêmes conditions on déplaçait (essai 110) 97 o/o du métal de l'oxyde à l'aide de carbure de calcium.

Ces différents résultats montrent que l'emploi du gaz naturel exige-

rait une température plus élevée que celui du carbure. Les auteurs indiquaient d'ailleurs à propos de la réduction de l'oxyde de zinc par le méthane la température de 900°.

S'il se trouve mélangé à d'autres gaz comme dans le gaz d'éclairage envisagé seulement comme gaz inerte il pourra être utilisé.

Gaz d'éclairage

Le gaz d'éclairage a une composition variable mais les principaux constituants du mélange sont :

Hydrogène	45 à 55 o/o
Méthane	28 à 35 o/o
Oxyde de carbone	5 à 12 o/o
Azote	0,2-3,5 o/o
Vapeur d'eau	2-3 o/o
Ethylène	2-4,5 o/o
Butane	0,01-4 o/o
Ethane-propane	0,1-0,2 o/o
Anhydride carbonique	0,3-4 o/o
Acétylène	0,96-0,1 o/o
Produits absorbables par HOK	1,8-2 o/o
Oxygène	0,04 o/o

La présence d'acétylène avant passage du gaz dans le four se décèle facilement par formation d'acétylure cuivreux rouge.

Le gaz est desséché soigneusement sur potasse, chlorure de calcium et silicagel.

Nous avons comparé le métal obtenu avec ou sans absorption préalable des traces d'oxygène contenues dans le gaz. Dans les deux cas, il est parfaitement propre et non oxydé.

Une diminution du rendement a pu se produire par chauffage incomplet de la nacelle, le mélange n'a pas complètement réagi et cela s'est produit à plusieurs reprises dans d'autres conditions (sous hydrogène par exemple) lorsque la nacelle n'est pas exactement au centre de la zone chaude.

Le gaz d'éclairage convient parfaitement pour maintenir une atmosphère non oxydante dans le four et nous avons obtenu par réduction de la blende (essai 108) un rendement de 95 o/o dans les conditions habituelles.

Si l'on opérait à une échelle industrielle, on pourrait employer le gaz à l'eau dont la composition type est :

Hydrogène	51 o/o
Oxyde de carbone	40 o/o
Anhydride carbonique	3 o/o
Azote	4 o/o

après une dessiccation complète.

De même le gaz pauvre contenant :

Oxyde de carbone	30 o/o
Anhydride carbonique.	3 o/o
Azote	67 o/o

ou le gaz mixte pourraient certainement être utilisés.

CHAPITRE IV

EXTENSION AUX MINERAIS OXYDÉS ET SILICATÉS. DEGRÉ DE PURETÉ DU MÉTAL

Les minerais oxydés sont parfois utilisés en métallurgie. La France en possède quelques gisements en Lozère que l'on espère exploiter.

Ils sont généralement constitués par des silicates et des carbonates plus ou moins mélangés.

Nous avons d'abord étudié l'oxyde pur auquel sont ramenés les carbonates par calcination.

Oxydes (zincite)

Facile à réduire et point de départ habituel de la réduction par le carbone, il ne devait pas apporter de difficultés. Nous avons en effet (essai 112) obtenu le rendement maximum un peu plus rapidement qu'avec la blende (essai 41) en réduisant par le carbure de calcium.

Carbonates (smithsonite)

D'abord calcinés à 300°, pour éliminer l'eau et l'anhydride carbonique, les carbonates sont ainsi transformés en oxyde et la réduction par le carbure de calcium s'effectue normalement. Certains essais (109 et 110) ont été troublés par la présence d'humidité, le minerai ayant été incomplètement calciné.

Silicates (calamines)

Les minerais silicatés sont difficiles à réduire par le charbon et encore plus difficiles à réduire par l'hydrogène même à haute température. S'il s'agit d'un silicate amorphe, il devient seulement cristallin.

La réduction par le charbon est beaucoup plus lente que celle de

l'oxyde. Ainsi (20) 31 o/o du silicate sont réduits après 30 minutes à 1 070° alors que l'oxyde est réduit complètement dans les mêmes conditions. A 1 120° en 30 minutes, on ne réduit encore que 59 o/o et à 1 240° 89 o/o. Il faut prolonger le temps de chauffage pendant 4 heures pour obtenir une réduction complète à 1 000°.

De plus, les silicates naturels sont difficilement solubles dans les acides. Nous avons attaqué dans différentee conditions des échantillons d'une calamine de Neyrac. Traitant plusieurs échantillons par l'eau régale à chaud, nous avons obtenu comme teneur en zinc du minerai grillé 36,5 o/o dosant le zinc au ferrocyanure de potassium comme il a été dit plus haut, p. 136. Les échantillons attaqués par l'acide sulfurique soit dilué et froid, soit concentré et froid, soit concentré et chaud contiennent toujours 34,5 o/o de zinc. La calamine étudiée dosée après grillage est un mélange d'oxyde, provenant du carbonate de zinc, soluble dans l'acide sulfurique même dilué et froid et de silicate de zinc insoluble. 5,5 o/o du zinc contenu dans cette calamine sous forme de silicate seraient donc perdus si l'on voulait électrolyser le sulfate après mise en solution du minerai dans l'acide sulfurique.

Les calamines peuvent contenir une très forte proportion de silicate et ne sont alors pratiquement pas utilisées dans les procédés de métallurgie thermique ou électrochimique.

Nous avons d'abord réduit par le carbure de calcium un silicate artificiel obtenu par action d'une solution de sulfate de zinc sur du silicate de soude On lave et calcine le précipité que l'on analyse après fusion alcaline sodico-potassique, l'attaque par les acides s'étant comme dans le cas des silicates naturels révélée incomplète.

Le silicate d'une première préparation contenait des impuretés (silice) et seulement 29 o/o de zinc. Nous l'avons cependant utilisé dans l'essai 114 (tableau I). En préparant de nouveau nous l'avons obtenu beaucoup plus pur, il contenait alors 40 o/o de zinc (essai 111).

La réduction du silicate de zinc précipité a été obtenue dans les mêmes conditions que celle des blendes (essais 111 et 115) avec seulement 30 minutes de plus que pour l'oxyde réduit en 3 heures alors que par le charbon il fallait 8 fois le temps de chauffage de l'oxyde.

Nous avons opéré non seulement sur du silicate artificiel mais sur des minerais silicatés : calamines du Blaymard à 36,5 o/o de zinc et 28 o/o de silice. Traitées sous gaz d'éclairage et en présence de chlorure de sodium, elles sont complètement réduites dans le même temps que les blendes (essai 121).

Nous voyons l'importance de ces résultats qui montrent l'intérêt que présente la réduction par le carbure de calcium à 800° des minerais silicatés généralement inutilisés cependant communs, et assez riches en zinc.

Degré de pureté du zinc

Les minerais de différentes origines que nous avons traités contenaient comme impuretés :

Minerai	As	Fe	Pb	Autres impuretés
Blende de Concilio .	0,4 o/o	12 o/o		
Blende de Bretagne .		8 o/o	8,20 o/o	
Calamine de Neyrac .	As	Fe	29 o/o	Cu, Mn, Ge, Ni, Al 4 o/o, Ag, Ta-Ba.

Le zinc marchand peut contenir :

Pb + Cd + Cu . .	1 o/o	
As + Sb + S . .	0,1 o/o	
Cd.	0,5 o/o	
	1,6 o/o	soit 98,4 o/o de zinc

Une teneur en plomb supérieure à 1,5 o/o le rend inutilisable sous forme de laitons. De même la teneur en cadmium ne doit pas dépasser 0,5 o/o pour la préparation du blanc de zinc.

Le zinc électrolytique ne contient que des traces de plomb mais la métallurgie thermique fournit un zinc souillé de plomb, fer, arsenic non marchand qui doit être raffiné par fusion ou distillation.

Analyse quantitative des échantillons de zinc préparés

Un certain nombre d'échantillons de zinc obtenus dans des conditions différentes ont été pesés, mis en solution et dosés potentiométriquement au ferrocyanure de potassium en présence de ferricyanure après élimination des impuretés.

La précision du dosage ne peut dépasser 0,5 o/o.

Nous avons trouvé les résultats suivants : sur un échantillon de la préparation 116 non pulvérulent effectuée sous anhydride carbonique à partir d'une blende contenant 12 o/o de fer et 0,4 o/o d'arsenic : 100 o/o.

Sur un échantillon de la préparation 64 obtenu sous hydrogène à partir du même minerai : 100 o/o.

Un échantillon de la préparation 7 encore sous hydrogène à partir de blende pure : 100 o/o.

Un échantillon de la préparation 17 sous vide à partir de blende de Concilio : 100 o/o.

Enfin un échantillon de la préparation 121 sous gaz d'éclairage à partir de calamine de Neyrac : 99,4 o/o.

En admettant l'erreur maxima sur les dosages, le zinc serait donc

environ à 99,5 o/o lorsqu'il provient de la réduction des blendes contenant fer et arsenic et 98,9 o/o lorsqu'il provient d'une calamine chargée d'impuretés, en particulier de plomb.

Nous n'avons pu déterminer le degré de pureté du zinc avec une plus grande précision car il faudrait pour cela doser chaque impureté sur des échantillons beaucoup plus importants.

Recherche chimique et spectrographique des impuretés

a) *Cadmium.* — Comme ses constantes physiques le laissaient prévoir (F. 320°, E. 720°), le cadmium a distillé avec le zinc et nous l'avons facilement identifié par son sulfure.

b) *Arsenic.* — Il se sublime très facilement. Nous avons réduit des blendes contenant de l'arsenic et même ajouté des quantités importantes de sulfure d'arsenic (essais 67 et 69) mais en aucun cas nous n'avons pu le mettre en évidence dans le zinc, par précipitation d'arséniomolybdate alors que nous l'avons trouvé dans le résidu où il reste au moins partiellement fixé à l'état d'arséniure se condensant d'autre part dans une région différente de celle du zinc lorsqu'il est en grande quantité, comme nous avons pu le constater.

Les analyses spectrographiques ont confirmé que le zinc ne contenait pas d'arsenic même pour une teneur en arsenic du mélange à réduire voisine de 5 o/o (échantillon 67).

c) *Fer.* — Nous avons réduit des minerais riches en fer (voir p. 464) et n'avons pu le caractériser chimiquement (bleu de Prusse) dans le zinc, le mettant au contraire en évidence dans le résidu.

Spectrographiquement, on a pu observer des traces de fer en particulier sur un échantillon de l'essai 122.

d) *Plomb.* — Nous avons employé des minerais riches en plomb (voir p. 20) et constaté qu'il restait à l'état métallique dans le résidu. Nous avons tenté de le rassembler mais il se trouve mélangé à des chlorures et sulfures alcalins et alcalino-terreux et attaque l'acier, si on élève la température au-dessus de 900°. On pourrait cependant le récupérer facilement en chauffant le résidu en atmosphère non oxydante (E. 1 500°) pour le distiller mais dans du graphite par exemple.

L'analyse spectrographique a montré des traces de plomb de l'ordre de 1 p. 10 000 dans le zinc.

e) *Traces d'impuretés diverses.* — En lumière rouge on a pu déceler des traces de sodium et en lumière ultra-violette des traces de Ag, Al, Sn 1/1 000 (blende, 67).

CHAPITRE V

RÉCUPÉRATION DU SOUFRE

Lorsque les minerais traités sont des blendes, le soufre qu'elles contiennent reste dans le résidu sous forme de sulfure de calcium (dans le cas où l'on n'ajoute pas de fondant). Celui-ci peu soluble dans l'eau sera difficilement séparable de la chaux provenant du carbure de calcium en excès. Si l'on veut appliquer le procédé Chance pour le transformer en hydrogène sulfuré par action d'un courant d'anhydride carbonique, il en faudra donc une quantité supplémentaire pour neutraliser la chaux. C'est pourquoi nous avons tenté de transformer ce sulfure de calcium en sulfure de sodium soluble en ajoutant au mélange initial du chlorure de sodium.

Comme nous l'avons vu celui-ci a l'avantage de faciliter par sa fusion le contact entre les produits mis en présence. Les chlorures alcalins sont hygroscopiques et doivent être fondus avant usage. Le chlorure de potassium (essais 62, 64, 79, 85, 93, 102) s'altère rapidement et le rendement (essais 62, 64) peut s'en trouver diminué. Utilisé immédiatement après fusion, il donne cependant de bons résultats.

Il en est de même du chlorure de lithium (essai 89).

Le moins hygroscopique et le plus répandu des chlorures alcalins ClNa est le plus avantageux à employer. Nous pouvions le conserver après fusion dans un dessiccateur en le gardant parfaitement sec.

A la réaction (11) entre la blende et le carbure de calcium se superposent les réactions :

(15) $$ClNa + C_2Ca \rightarrow 2Na + Cl_2Ca + 2C$$

(16) $$SZn + 2Na \rightarrow Zn + SNa_2.$$

Nous devons donc obtenir un mélange de sulfure de calcium peu soluble et de sodium soluble dans l'eau. Les résultats obtenus confirment cette hypothèse.

Teneur en soufre des blendes

Afin de pouvoir déterminer le rendement des opérations de récupération du soufre, nous avons tout d'abord analysé les blendes employées.

Par attaque à l'eau régale et précipitation au sulfate de baryum (tableau II), on obtient en moyenne 26 o/o de soufre. De même si l'on fait une attaque à l'eau régale suivie d'un dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé à l'iode, on obtient 27 o/o. Ces chiffres représentent le soufre dit soluble dans les acides.

Une fusion alcaline au mélange carbonates-chlorate sodico-potassique permet un dosage du soufre total de la blende et l'on obtient cette fois (tableau II) 32 o/o comme teneur en soufre du minerai utilisé (blende de Concilio à 50 o/o de zinc). Il faut maintenir 30 minutes à la fusion et avoir soin de recouvrir le mélange minerai fondant : $CO_3Na_2 — CO_3K_2 — ClO_3K$ d'une couche de fondant (au total cinq fois le poids du minerai). Ainsi l'attaque est elle complète sinon nous n'arrivions qu'à 25 ou 26 o/o de soufre comme dans le cas de l'attaque, à l'eau régale.

Récupération de SH_2 sur des solutions SCa-SNa_2

Les solutions de sulfures à traiter pour la récupération du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré étaient d'abord préparées de la façon suivante : un poids connu de résidu de préparations effectuées en présence de chlorure de sodium est dissous par épuisement à l'eau. On décante sur filtre plusieurs fois puis ajuste la solution à 1 000 cm^3. On prélève ensuite un volume connu de cette solution et le soumet à un dosage des sulfures solubles. Pour cela, il suffit de la faire couler lentement d'une burette dans un volume connu de solution acide d'iode N/10. Au fur et à mesure de sa formation, l'hydrogène sulfuré qui prend naissance en milieu acide réagit sur l'iode selon :

(16) $$SH_2 + I_2 \rightarrow 2IH + S$$

ou :

$$S^{--} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_0.$$

L'excès d'iode est titré à l'hyposulfite selon la réaction bien connue :

(17) $$I_2 + 2S_2O_3Na_2 \rightarrow S_4O_6Na_2 + 2INa$$

ou :

$$I_2 + 2S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2I^-.$$

Nous prélevons une deuxième prise de solution de sulfure et la soumettons à un courant d'anhydride carbonique. L'hydrogène sulfuré déplacé est titré par l'iode et l'on obtient ainsi les 95 o/o du soufre des sulfures.

Mais la méthode de préparation des solutions à l'air entraîne une perte très sensible en hydrogène sulfuré par oxydation à l'air avant les dosages. En effet, nous n'avons jamais déplacé plus de 40 o/o du

soufre de la blende à l'état d'hydrogène sulfuré au lieu de 20 o/o sans addition de chlorure (SCa seul transformé en hydrogène sulfuré et peu soluble).

Nous constatons toujours un dégagement d'hydrogène sulfuré à la mise en solution aussi avons nous dans la suite préparé différemment les solutions.

Un poids connu de résidu était introduit dans une fiole jaugée de 1 000 cm^3 et on ajustait avec de l'eau bouillie puis bouchait immédiatement. Le mélange agité de temps en temps pendant au moins une demi-journée était ensuite abandonné au repos et décanté. On prélevait un volume connu de solution et la soumettait à un courant d'anhydride carbonique. Au lieu des 40 o/o obtenus précédemment ce sont en moyenne les 63 o/o du soufre des blendes (tableau III) qui ont été ainsi récupérés à l'état d'hydrogène sulfuré.

Les dosages d'hydrogène sulfuré par l'iode donnent de bons résultats si l'on opère en milieu acide. Sinon la réaction :

(18) $$4I_2 + S^{--} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{--} + 8I^- + 8H^+$$

se superpose à la réaction 17 faussant les résultats comme nous l'avons constaté lorsque la solution d'iode était insuffisamment acidifiée.

Récupération de SH_2 sur des suspensions

La récupération de l'hydrogène sulfuré sur des solutions décantées ne permet pas de transformer la forte proportion de sulfure de calcium restée insoluble. Aussi avons nous traité par l'anhydride carbonique non plus des solutions mais des suspensions. Celles-ci sont préparées par pesée d'un poids connu de résidu additionné d'eau bouillie que l'on introduit directement dans le flacon servant au barbotage de l'anhydride carbonique. On bouche immédiatement, agite de temps en temps pendant au moins 3 heures puis fait passer le courant gazeux.

Le pourcentage en soufre récupéré variables suivant les résidus traités atteint 79 et au minimum 65 o/o. Si on compare les résultats correspondant à une même préparation (96) sur solution décantée ou sur suspension, on voit qu'ils sont respectivement 59 et 73 o/o de soufre récupéré.

Ceci montre que dans le dernier cas, le sulfure de calcium non dissous est intervenu. En effet en présence de l'hydrogène sulfuré libéré par l'action de l anhydride carbonique sur le sulfure de sodium dissous, il est transformé en sulfhydrate soluble suivant la réaction :

(19) $$SCa + SH_2 \rightarrow (SH)_2Ca$$

et décomposé par l'anhydride carbonique d'après :

(20) $$(SH)_2Ca + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2SH_2 + (CO_3H)_2Ca.$$

C'est le principe du procédé Chance et Claus tel qu'il a été longtemps appliqué à la récupération de l'hydrogène sulfuré à partir des charrées de soude (usine de Saint-Fons).

Nous voyons donc qu'appliqué à des suspensions il permet de récupérer environ 80 o/o du soufre des blendes sous forme d'hydrogène sulfuré.

Nous avions d'abord pensé que la présence de chaux provenant du carbure de calcium en excès pourrait être gênante nécessitant une quantité supplémentaire d'anhydride carbonique. Mais nous avons vu (p. 136) que dans d'autres conditions on pourrait facilement éviter cet inconvénient.

Récupération a l'état de soufre

Nous avons cherché à vérifier les résultats précédents en recueillant non plus l'hydrogène sulfuré gazeux mais du soufre. Pour cela on fait passer l'hydrogène sulfuré dégagé sur une colonne de charbon actif imprégné d'oxyde de fer puis extrait le soufre formé par un solvant minéral ou organique que l'on évapore ; on pèse enfin le soufre ainsi obtenu.

Le solvant minéral le plus commun est le sulfure d'ammonium qui dissout le soufre avec formation de polysulfures jaunes. Il faut l'utiliser fraîchement préparé car il se décompose spontanément à l'air et les poids de soufre récupéré seraient excessifs.

L'hydrogène sulfuré dégagé par barbotage d'anhydride carbonique dans les suspensions de sulfures SNa_2 — SCa est envoyé sur une colonne de charbon actif à l'oxyde de fer. Par épuisements successifs au sulfure d'ammonium à l'abri de l'air (sous azote) on extrait le soufre puis évapore le solvant. Mais il s'est toujours produit une altération du sulfure d'ammonium et les résultats étaient beaucoup trop élevés (tableau V). Si au lieu de travailler sous pression d'azote, on aspirait au contraire le liquide sous vide, il y avait encore oxydation au moment où l'on transvasait pour distiller.

Au laboratoire, on opère sur de petites quantités et peut difficilement établir une circulation continue du liquide à l'abri de l'air mais cela se pratique très couramment dans l'industrie (désulfuration des gaz sur charbon actif). Nous avons préféré utiliser le sulfure de carbone comme solvant du soufre.

Nous avons cette fois obtenu des résultats (tableau V) du même ordre de grandeur que ceux du tableau IV et récupéré 85 o/o du soufre contenu dans la blende l'ayant pesé après évaporation du solvant et recristallisation. Nous avons vérifié que le charbon actif était complètement désulfuré après chaque opération par un épuisement total.

Pour récupérer le soufre sur de plus grandes quantités de résidus on pourrait établir un système de circulation du solvant à l'abri de l'air (par pompes) et utiliser sans inconvénients le sulfure d'ammonium. Le chiffre de 85 o/o du soufre de la blende récupérable par un traitement simple et déjà connu montre qu'il serait intéressant d'ajouter ces opérations à la réduction des blendes par le carbure de calcium.

On sait aussi que le sulfure de calcium possède des propriétés anticryptogamiques et que le carbure de calcium peut être utilisé contre le phylloxéra.

Tableau I

Essai	Minerai	Fondant	Température	Temps de chauffage	Atmosphère	Rendement
4	Blende . . . 63,70/o	Sans	1 000°	2 h.	Vide 1 mm,	89 o/o
18	»	»	800	»	»	55
19	Blende . . . 50	ClNa	800	2 h. 30	»	86
17	»	Sans	800	2 h. 30	»	66
3	Blende . . . 63,7	Sans	1 000	2 h.	»	12
8	Blende . . . 50	»	1 000	2 h.	Hydrogène	65
10	»	»	1 000	3 h. 30	»	75
41	»	ClNa	805	3 h. 30	»	95
33	»	»	1 000	3 h.	»	94
49	»	Sans	820	3 h. 30	»	40
86	»	ClNa	825	4 h.	Azote	89
92	»	»	800	3 h. 30	»	95
94	»	»	900	3 h. 30	»	94
96	»	»	1 000	2 h. 30	»	95
115	Silicate ppté. 29	»	825	3 h. 45	CO_2	95
118	Blende . . . 63,7	Sans	900	3 h. 30	Gaz naturel	11,5
117	»	ClNa	800	3 h. 30	»	65
108	Blende . . . 50	»	820	3 h. 30	Gaz éclairage	95
113	Blende . . . 63,7	»	820	3 h. 45	»	98
114	Silicate ppté. 29	»	820	3 h. 30	»	32
112	Oxyde. . . . 80	»	800	3 h.	Hydrogène	97
109	Carbonate nat. . . .	»	875	3 h.	Gaz éclairage	83,5
110	Carbonate nat. . . . 77,5	»	830	3 h.	Hydrogène	72
111	Silicate ppté. 40,3	»	800	3 h. 30	Gaz éclairage	98
121	Calamine . . 36,5	»	830	3 h. 30	»	96
125	»	»	840	4 h.	»	98
62	Blende . . . 50	ClK	800	3 h. 30	Hydrogène	72
64	»	»	800	3 h. 30	»	59
89	»	ClLi	850	3 h.	»	87
85	ZnO. 80	ClK	800	3 h. 30	»	42
93	Blende . . . 50	»	800	3 h. 30	»	84
79	»	»	830	4 h.	»	78
102	»	»	820	3 h. 30	»	65

TABLEAU II

Teneur en soufre des blendes.

Attaque	Poids de minerai	Poids	Poids S rapporté à 4 g. de minerai	S o/o
Eau rég.	0,510	SO_4Ba 0,95	1,04	26
»	0,069	SH_2 → 11,7 cm³ IN/10	1,09	27,2
»	0,10	SH_2 → 15,8 cm³ IN/10	1	25
F. alc.	0,298	SO_4Ba 0,695	1,28	32,2
»	0,209	0,492	1,28	32,2
»	0,125	0,286	1,21	30,2
»	0,252	0,607	1,31	33,1

moy. 31,9 — 32 o/o

TABLEAU III

Récupération de SH_2 sur des solutions décantées.

Résidu	Temps de mise en solution	Poids S rapporté à 4 g. de minerai	S o/o récupéré
Essai 86	24 heures	0,64	50
» 98	10 jours	0,77	60
» 96	3 jours	0,76	59
» 92	7 jours	0,69	57

moy. 55 o/o

TABLEAU IV

Récupération de SH_2 sur des suspensions.

Résidu	Poids de soufre rapporté à 4 g. de minerai	S o/o récupéré
Essai 97	0,84	65
» 96	0,93	73
» 108	1,03	79

Tableau V

Récupération du soufre sur charbon actif.

Résidu	Conditions	Poids de soufre rapporté à 4 g. de minerai	S o/o récupéré
Essai 97	S $(NH_4)_2$ sous N_2	3,7	
» 97	» vide	5,3	
» 97	S_2C air	1,08	84
» 97	»	1,09	86

CONCLUSION

Si nous comparons les quantités de matières premières et les principales données numériques de chaque procédé (1) aux calculs établis dans le cas de la réduction des minerais de zinc par le carbure de calcium, nous pourrons tirer une conclusion de ce travail.

Dans tous les cas nous envisagerons la production de : une tonne de zinc (consommation au mille).

1° *Procédé thermique.*

1,55 tonne de blende théorique,
100 kg. de charbon pour le grillage à 900°,
2 400 kg. de charbon pour la réduction,
soit au total 2 500 kg. de charbon qu'il s'agisse du procédé classique ou de la réduction continue en creuset vertical (New-Jersey C°).
7 à 8 journées d'ouvrier. Rapide usure des creusets.
Température de réduction 1 000°-1 500°.
Silicates difficiles à réduire.
Impuretés : Pb, ZnO, Fe, As, Cd, Al, Ag, Sn.

2° *Procédés électrolytiques.*

1,55 tonne de blende théorique,
1 200 kWh. pour le grillage,
2 900 kWh. pour l'électrolyse.
Préparation délicate des bains à partir de minerais déterminés.
Silicates difficilement solubles.
Obtention directe de métal marchand, 99,9 o/o Zn.

(1) Ces chiffres nous ont été aimablement communiqués par la Faculté des Sciences de Liége. Métallurgie des métaux non ferreux.

3° *Procédés électrothermiques.*

Chiffres mal connus. Consommation très importante en coke.
Procédé Cote et Pierron : 900 kg. de fer. Température 1 000°.
Condensation difficile du métal.

Réduction par le carbure de calcium

a) *Fabrication du carbure de calcium :*
Chaux grasse 1 108 kg. à partir de 2 210 kg. ; de calcaire et 221 kg de coke.
Coke 702 kg. soit au total : 923 kg. de coke.
Electrodes Sörderberg non cuite au coke de pétrole : 34 kg.
ou électrodes de graphite : 20 kg.
Courant continu : 3 500 kWh.
Force motrice 5 kWh.
Main d'œuvre 8 heures.

b) *Réduction :*
Blende : 1,55 tonne.
Carbure de calcium : 1 080 kg.
Charbon pour le chauffage 100 kg. (ou chauffage électrique).
Température 800°.
Main d'œuvre réduite et appareils de longue durée.
Utilisation de tous les minerais même silicatés.
Impuretés : Cd, traces Pb, Fe, Al, Ag, Sn.

Nous voyons que la réduction des minerais de zinc par le carbure de calcium s'effectue dans des conditions avantageuses par rapport aux autres procédés car elle permet d'envisager certaines améliorations.

On pourra objecter que la consommation d'énergie électrique pour la préparation du carbure est élevée. Il est possible d'utiliser les pointes saisonnières d'énergie électrique pour en diminuer le prix de revient.

Si le métal obtenu n'atteint pas le même degré de pureté que le zinc électrolytique en particulier dans le cas de minerais contenant du cadmium, il est cependant de qualité nettement supérieure à celle du zinc préparé par réduction à l'aide de carbone, utilisable seulement après purification.

L'addition au mélange à réduire de chlorure de sodium permet d'abaisser la température de réaction et de diminuer le temps de chauffage sans altération notable du métal par entraînement de sodium. Elle a de plus l'avantage de faciliter la récupération du

soufre dans le cas des blendes. En effet la suppression du grillage élimine la possibilité de recueillir l'anhydride sulfureux mais nous avons vu qu'on récupérait 80 o/o du soufre des blendes. Il suffit pour cela de reprendre par l'eau le résidu de la réduction et de soumettre la suspension à un courant d'anhydride carbonique.

Par rapport au procédé thermique, l'abaissement de la température de réduction de 1 000 ou même 1 500 à 800° constitue une amélioration intéressante. On peut envisager l'utilisation d'appareils en acier moins fragiles et le fait que la réaction soit exothermique laisse prévoir pour ces appareils la possibilité de dimensions plus grandes. De plus la condensation du métal est beaucoup plus facile à basse température et les pertes dues à l'oxydation de la vapeur divisée sont supprimées. L'utilisation du vide ou d'une atmosphère inerte ou réductrice limite d'ailleurs le danger d'oxydation à la seule action des impuretés contenues dans les gaz.

Enfin nous avons vu que les minerais silicatés n'étaient généralement pas exploités. Leur réduction par le carbone exige en effet une température et un temps de chauffage plus élevés que celle de l'oxyde provenant des blendes ou des carbonates. De même l'électrolyse s'applique à des solutions de sulfates et il est impossible de dissoudre complètement les silicates par l'acide sulfurique dilué. Dans les deux cas les minerais contenant une proportion importante de silicates ne peuvent être utilisés sans modifications importantes du traitement. L'emploi du carbure de calcium permet au contraire de réduire les silicates aussi facilement que les autres minerais.

Nous nous sommes limités à la préparation de petites quantités de métal à cause des dimensions des appareils mais nous espérons continuer ce travail à une échelle plus importante.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bodenstein et Schubart. — *Z. Angew. Chem.*, **11** (1917), 359.
2. Dony-Hénault. — *Chim. et Ind.*, Congrès nº 5, Liége (1931), 130; Belg. P. 359 260 et F. P. 778 852 (1934).
3. Decroly. — *Chim. et Ind.*, **31** (1934), 639.
4. Candea et Kühn. — *Bull. Soc. Chim. Roum.*, **16** (1934), 121.
5. R. S. Dean. — *Amer. Mét. Mark.*, **33** (1931).
6. Maier et Ralston. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **51** (1927), 20; *Journ. Amer. Soc.*, **48** (1927), 2564.
7. K. Friedrich. — D. P. 244 893 (1910).
8. L. Silberstein. — Poln. P. 24 287 (1933).

9. Biewend. — D. P. 81 358 et 24 287 (1933); *Z. Ang. Chem.*, **8** (1895), 356 et **10** (1897), 411.
10. Darmstater. — D. P. 132 205 (1899).
11. Brown Orslerle. — A. P. 742 830 (1903); *Trans. Am. Elek. Soc.*, **8** (1905), 174.
12. M. A. Johnson. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **8** (1905), 183.
13. Peter, P. Alexander. — Amer. P. 2 043 363 (1934).
14. A. van Castel. — D. R. P. 242 842 (1910).
15. R. von Zelewski. — D. R. P. 272 537 (1912).
16. Wittek. — E. P. 1 728 094 (1926).
17. Botolfsen. — *Bull. Soc. Chim.*, [4] (1922), 845.
18. Hackspill et Staehling. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **15** (1914), 532.
19. L Hackspill et M. L. Jungfleisch. — *C. R.*, **223** (1946), 181.
20. Tafel et Sille. — *Metall u. Erz.*, **27** (1930), 338.

AZÉOTROPES BINAIRES ORTHOBARES

Par Maurice LECAT

Introduction. — Rappelons que, par définition, un *azéotrope orthobare* est un mélange azéotropique de concentration telle que, *sous la pression normale* (760 mm. Hg), il distille intégralement à température constante.

Quelques listes, plus ou moins étendues, de pareils azéotropes, choisis comme typiques, ont été publiées voici quelques années (cf. la bibliographie, *in fine*). Les azéotropes colligés ici paraissent, dans l'ensemble, au moins aussi dignes d'intérêt. Ils proviennent d'une sélection de la moisson de nos douze dernières années de recherches de laboratoire.

Ce travail est présenté en deux parties essentielles.

La première, de loin la plus étendue, rassemble en 44 tableaux de longueur variable les données concernant 592 azéotropes, dont 19 négatifs, que 44 corps, classés alphabétiquement d'acétate de butyle à thiofène, forment avec des individus chimiques très divers qui, dans chaque tableau, sont groupés par fonctions, d'acide à sulfodérivé.

Chacun des 44 tableaux comporte 7 colonnes. La première désigne le corps B qui est apparié au constituant (A) indiqué en rubrique du tableau ; la seconde consigne la température d'ébullition (orthobare) de B ; la troisième colonne indique la distance Δ des points d'ébullition de A et de B ; la suivante, le p. éb. de l'azéotrope ; la colonne 5, l'écart, positif ou négatif ; la pénultième colonne, la concentration azéotropique pondérale de A exprimée en o/o ; enfin, la dernière, M, consigne : soit le point de démixtion ξ de l'azéotrope, soit la variation de température à la mixtion, faite à 18°, des constituants en proportion indiquée. Comme dans nos publications antérieures, 48 : 2,3 signifie que pour 48 p. c. de A le refroidissement est de 2°3 ; conventionnellement, le signe est négatif lorsqu'il y a échauffement (48 : — 2,3), ce qui est beaucoup moins fréquent. Dans cette colonne, la lettre F signifie que la variation de température à la mixtion n'a pas été déterminée, le point de fusion d'un constituant au moins étant trop

élevé. Quant à la démixtion éventuelle, la lettre ξ est pourvue de l'indice *c* si la démixtion se produit par congélation. Enfin, les azéotropes sont numérotés [entre crochets].

A la suite de chacun de ces tableaux, on consigne, en petits caractères, des cas plus ou moins nombreux de zéotropie ; en tout, 727 cas. On spécifie si elle est positive ou négative et l'on distingue si elle l'est fortement, moyennement ou légèrement. Parfois, elle peut être considérée comme idéale, c'est-à-dire sans signe. C'est là un cas limite. Il en est d'autres : les cas de quasi-azéotropie positive ou négative ; en quelque manière, la concentration azéotropique est alors nulle (cf. bibl. *in fine*, trav. n° **16**, p. 288).

Ces indications sur les systèmes zéotropiques sont très utiles, car on en peut inférer la plus ou moins grande difficulté de séparer les constituants par distillation fractionnée du mélange. Séparation complète impossible en cas de quasi-azéotropie ; au contraire, de facilité optima, toutes choses égales d'ailleurs, en cas de zéotropie idéale. L'effet thermique de mixtion est encore souvent indiqué — ici [entre crochets].

La seconde partie ne comporte que 94 azéotropes, numérotés de [593] à [687], et pas de systèmes zéotropiques. Ici les tableaux sont constitués de 9 colonnes, dont deux pour désigner le constituant A et son p. éb. Quelques-uns de ces azéotropes sont *homofonctionnels*. D'autres présentent la particularité qu'un des deux constituants se décompose lorsqu'il bout isolément. Viennent ensuite 38 systèmes contenant le glycol ou un dérivé. Enfin, les 38 derniers azéotropes, très variés, sont classés, cette fois, uniquement par croissance du p. éb. des constituants, qui ressortissent à la plupart des fonctions chimiques.

En tout, il y a 687 azéotropes, dont seulement 26, c'est-à-dire 3,8 p. c., sont négatifs.

L'ensemble des tableaux est accompagné d'une liste des 291 constituants des azéotropes.

Il est parfois arrivé, malheureusement, que faute de quantité suffisante de produit, des déterminations de constantes azéotropiques (point d'ébullition et concentration) n'ont pu être achevées. A titre provisoire d'approximation utile, on en indique une borne, supérieure ou inférieure, par les signes $<$ ou $>$.

On use, en général, de la terminologie et de l'orthographe justifiées et adoptées par V. Grignard dans le *Traité de Chimie organique* publié sous sa direction (Bibl., **12**, t. I, p. 1073 et suiv.). Exemples : pour acétonitrile, on dit éthane nitrile ; pour furfurol, furfural ; pour pyrrol, pyrrole.

Abréviations. — A = amyle, B = butyle, E = éthyle, M = méthyle, P = propyle ; i. = iso.

Brom. *ou* br. = bromure, chl. = chlorure, iod. = iodure.

Acét. = acétate, benz. = benzoate, but. = butyrate, carb. = carbonate, cét. = cétone, fum. = fumarate, isobut. = isobutyrate, lact. = lactate, ox. = oxyde, oxal. = oxalate, prop. = propionate, val. = valérate. Ainsi, par exemple, acét. i. A = acétate d'isoamyle, carb. P = carbonate de propyle.

Réact. = réaction chimique, s. = symétrique.

Eb. = ébullition ; az. = azéotropie, z. = zéotropie ; f. = fortement, l. = légèrement, m. = moyennement ; n. = négative, p. = positive ; q. = quasi ; t = très. Ainsi, par exemple, z. t. l. n. = zéotropie très légèrement négative.

Acétamide, voir Ethanamide.

Acétate de butyle (126,0).

Six azéotropes, avec : 2 *alcools*, 1 *alcool halogéné*, 1 *cétone*, 1 *halogénure* et 1 *oxyde* :

B	Eb. B	Δ	Eb. az.	δ	o/o A	M	
Butanol-1 . . .	117,8	8,2	117,2	0,6	31,5	31,5 : 4,0	[1]
Isobutylcarbinol .	131,9	5,9	125,85	0,15	82,5	78 : 3,3	[2]
Chloréthanol . .	128,6	2,6	125,6	0,4	69	50 : 1,2	[3]
Méthylbutylcétone	127,2	1,2	125,4	0,6	68	90 : 0,4	[4]
Perchloréthylène .	121,1	4,9	120,1	1,0	21	26,5 : 0,5	[5]
Paraldéhyde . .	124,35	1,65	124,25	0,1	9	50 : — 0,1	[6]

Cas de zéotropies. — M. P. carbinol (119,8 ; Δ 6,2), q.-az. p. ; isobutanol (108,0 ; Δ 18,0) [50 : 4.6] et pentanol-1 (138,2 ; Δ 12,2), z. m. p. — Isopropylidène-acétone (129.45 ; Δ 3,45), q.-az. p. [51 : 0,5]. — Br. éthylène (131,65 ; Δ 5,65), z. f. p. [67 : — 0,6] ; br. i. A (120,65 ; Δ 5,35), z. l. p. ; chlorbenzène (131,75 ; Δ 5,75), z. l. n. [40 : — 1,1]. — β-Pinène (163,8 ; Δ 37,8), z. m. p. ; E. benzène (136,15 ; Δ 10,15), paraxylène (138,45 ; Δ 12,45) et métaxylène (139,2 ; Δ 13,2) [65 : — 0,1], z. l. p. ; toluène (110,75 ; Δ 15,25), z. à peu près idéale [50 : 0,2]. — Pyridine (115,4 ; Δ 10,6), z. m. p. [42 : 0,1].

Acétate de méthyle-1-3 butanediol (171,75)
(Butoxyle).

Avec 1 *acide*, 3 *oxydes* et 2 *phénols* (cf. **19**, n° 62) :

M-3 butanoïque-1.	176,5	4,75	178,0	— 1,5	34	—	[7]
Phénétol . . .	170,45	1,3	170,0	0,45	22	—	[8]
Oxyde isoamyle .	173,2	1,45	< 170,0	> 1,75	> 52	50 : 3,5	[9]
Cinéol	176,35	5,6	170,9	0,85	64	—	[10]
Phénol	182,2	10,45	187,0	— 4,8	45	F	[11]
Paracrésol . . .	201,7	29,95	203,3	— 1,6	18	F	[12]

Les données de [8] sont approximatives. Avec 1 *alcool-oxyde* (cf. **19**, n° 37) et 1 *ester* (cf. **19**, n° 54).

Cas de zéotropies. — Pentanoïque (186,35 ; Δ 15,6), z. m. p. — P. glycol (151,35 ; Δ 20,4), z. m. p. — Furfural (161,45 ; Δ 10,3), q.-az. p. — But. i. A (181,05 ; Δ 9,3), z. f. p. ; prop. i. A (160,7 ; Δ 11,05) et oxal. E (185,65 ; Δ 13,9), z. m. p. ; nitrate i. A (149,75 ; Δ 22,0), diacét. glycol (186,3 ; Δ 14,55) et isoval. i. A (192,7 ; Δ 20,95), z. t. l. p. — Paradichlorbenzène (174,4 ; Δ 2,65), z. t. l. p. — Anisol (153,85 ; Δ 17,9), z. idéale.

Acétone (56,15).

Avec 1 *alcool*, 2 *halogénures* (cf. ci-après, n° 327 ; et **27**, n°s **23** et 24), 5 *hydrocarbures* :

Méthanol . . .	64,65	8,5	55,5	0,65	88	50 : 4,3	[13]
Chl. de propyle .	46,65	9,5	45,8	0,85	15	20 : 1,3	[14]
Br. d isopropyle .	59,4	3,25	54,12	2,03	42	55 : 1,5	[15]
Isopentane . .	27,95	28,2	25,7	2,25	12	50 : 7,3	[16]
Isoprène . . .	34,3	21,85	30,5	3,8	20	85 : 3,5	[17]
Diisopropyle . .	58,0	1,85	46,3	9,85	42	80 : 4,8	[18]
Hexane norm. .	68,8	12,65	49,7	6,45	53,5	50 : 7,2	[19]
Heptane norm. .	98,4	42,25	55,85	0,3	89,5	90 : 2,5	[20]

Cas de zéotropies. — Propanol-2 (82,4 ; Δ 26,15), z. m. p. [50 : 6,6] ; propanol-1 (97,2 ; Δ 41,05), z. l. p. [50 : 6,9] ; isobutanol (108,0 ; Δ 51,85), z. t. l. p. [90 : 3,3]. — Form. E (54,15 ; Δ 2,0), z. t. l. n. [50 : — 0,2] ; acét. E (77,15 ; Δ 21,0), z. à peu près idéale [50 : 0,6]. — Br. E (38,4 ; Δ 17,15), z. f. p. ; chl. i. P (34,9 ; Δ 21,25), z. m. p. [10 : 1,1] ; dichlorméthane (40,0 ; Δ 16,15), q.-az. n. [65 : 5,0]. — Diisobutyle (109,4 ; Δ 54,35), z. f. p. — Méthylal (42,3 ; Δ 13,85), z. à peu près idéale [50 : 0,2].

Acétonitrile, voir Ethane nitrile.

Acide butyrique normal, voir Butanoïque.

Acide isovalérique, voir Méthyl-3 butanoïque-1.

Acide monobromacétique, voir Bromoéthanoïque.

Acide propionique, voir Propanoïque.

Acide valérique normal, voir Pentanoïque.

Alcool allylique (vinylcarbinol, propène-2 ol-1) (96,85).

Avec 2 *cétones*, 5 *esters*, 6 *halogénures* (cf. **1**, n°s 394, 396-7 ; **27**, n°s 15, 16, 29 et 30), 1 *hydrocarbure* (cf. **1**, n°s 662, 674, 684 et 693 ; **9**, n°s 29, 56 et 78), 2 *oxydes* et 2 *sulfodérivés* :

Diéthylcétone . .	102,05	5,2		95,95	0,9	72	80 : 2,8	[21]
Méthylpropylcét.	102,35	5,5		96,0	0,85	70	—	[22]
Nitrate d'éthyle .	87,7	9,15		83,15	4,55	22,5	15 : 4,6	[23]
Carbon. méthyle .	90,25	6,6		86,4	3,85	23	20 : 6,5	[24]
Isobutyr. méth. .	92,5	4,35		89,8	2,7	28	—	[25]
Acétate propyle .	101,6	4,75		94,6	2,25	52	50 : 5,8	[26]
Butyrate méth. .	102,65	5,8	<	94,7	> 2,15	> 51	50 : 5,3	[27]
Br d'isobutyle .	91,4	5,45		84,5	6,9	18	18 : 4,0	[28]
Chl. d'isoamyle .	99,4	2,55		88,3	8,55	29	20 : 4,2	[29]
Br. de butyle . .	101,5	4,65		89,5	7,35	30	20 : 4,4	[30]
Perchloréthylène .	121,1	24,25		93,15	3,7	45	75 : 1,5	[31]
Chlorbenzène . .	131,75	34,9		96,5	0,35	82,5	50 : 2,6	[32]
Toluène. . .	110,75	13,9		92,3	4,55	52	50 : 3,3	[33]
Ethylal . . .	87,95	8,9	<	87,0	> 0,95	> 11	10 : 2,0	[34]
Oxyde de propyle	90,1	6,75		85,7	4,4	30	20 : 2,3	[35]
Sulfure carbone .	46,25	50,6		45,25	1,0	6,5	50 : 5,0	[36]
Sulfure éthyle. .	92,1	4,75		85,1	7,0	45	50 : 5,5	[37]

Avec 1 *alcool* (cf. **19**, n° 15).

Cas de zéotropies. — Acétone (56,15 ; Δ 40,7), z. idéale [5 : 1,2] ; M. E. cét. (79,6 ; Δ 17,25), z. l. n. [50 : 2,5]. — Prop. M (79,85 ; Δ 17,0), q.-az. p. ; acét. E (77,1 ; Δ 19,75), z. f. p. [10 : 2,0] ; acét. i. B (117,4 ; Δ 20,55), z. m. p. — Br. i. P (59,4 ; Δ 3?,45), q.-az. p. ; chl. éthylidène (57,25 ; Δ 39,6), z. f. p. ; chloroforme (61,2 ; Δ 35,65), z. idéale ; bromoforme (149,5 ; Δ 52,65), z. t. l. n. [80 : — 0,3]. — Dioxane (101,35 ; Δ 4,5), z. f. p. [38 : 3,1].

Alcool butylique normal, voir Butanol-1.

Alcool isoamylique, voir Isobutylcarbinol.

Aldéhyde pyromucique, voir Furfural.

Aminoéthanol (170,8).

Avec 1 *alcool-oxyde*, 2 *amines*, 3 *halogénures* et 1 *oxyde* (cf. **19**, nos 28 et 29 ; **26**, n° 16) :

Butylglycol . .	171,15	0,35	166,95	3,85	43	50 : — 2,3	[38]
Aniline	184,35	13,55	170,3	0,5	90	51 : — 2,7	[39]
Diméthylaniline .	194,15	23,35	163,5	7,3	55	ξ 95	[40]
Chlorbenzène . .	131,75	39,05	128,55	3,2	13,5	ξ 120 ?	[41]
Bromobenzène . .	156,1	14,7	145,0	11,1	22	ξ 59,5	[42]
Paradichlorbenzène	174,4	3,6	154,6	16,2	35	ξ 104,5	[43]
Anisol	153,85	16,95	145,75	8,1	25,5	ξ 76	[44]

Cas de zéotropies. — Ethanediol (197,4 ; Δ 26,6), z. l. n. [50 : — 6,8]. — E. glycol (135,3 ; Δ 35,5), z. idéale [55 : — 3,2]. — Ethanamide (221,15 ; Δ 50,35), z. m. p. — Bromoforme (149,5), réact. ; diiodométhane (* 181), id. violente. — Dichloréther s. (178,65), réact. — Orthocrésol (191,1 ; Δ 20,3), z. l. n. — Carbamate E. (185,25), réact.

Benzonitrile (191,1).

Avec 2 *alcools*, 2 *esters*, 3 *oxydes* et 2 *phénols* (cf. **19**, n° 72) :

Octanol-2 . . .	180,4	10,7		180,0		0,4	11,5	—	[45]
Octanol-1 . . .	195,2	4,1	<	189,2	>	1,9	< 70	—	[46]
Butyr. isoamyle .	181,05	10,05		180,85		0,2	8	—	[47]
Isoval. isoamyle .	192,7	1,6	<	189,0	>	2,1	> 42	—	[48]
Oxyde isoamyle .	173,2	17,9		171,4		1,8	16	—	[49]
Cinéol	176,35	14,75		175,6		0,75	14	—	[50]
Oxyde amyle *n*. .	187,5	3,6		180,5		7,0	42	—	[51]
Paracrésol . . .	201,7	10,6		202,1	—	0,4	14	F	[52]
Métacrésol . . .	202,2	11,1		202,5	—	0,3	11	—	[53]

Avec 1 *halogénure* (cf. **19**, n° 64) et avec le *carbamate d'éthyle* (cf. **19**, n° 73). Pour l'éthane nitrile, voir en place alphabétique. De nombreux az. de ces deux nitriles et d'autres — du propane et du pentane — sont consignés au mémoire **21**.

Bromacétate d'éthyle (158,8).

Avec 2 *acides*, 3 *alcools*, 1 *alcool-oxyde*, 4 *halogénures* et 1 *oxyde* :

M-2 propanoïque .	154,6	4,2		153,0		1,6	40	50 : 0,5	[54]
Butanoïque. . .	164,0	5,2		157,4		1,4	84	80 : 0,3	[55]
Hexanol-1 . . .	157,85	0,95		154,0		3,85	55	—	[56]
Cyclohexanol . .	160,8	2,0		155,5		3,3	65	—	[57]
Éthanediol . . .	197,4	38,6		157,3		1,5	88	7,5	[58]
Propylglycol . .	151,35	7,45		151,25		0,1	5	—	[59]
Iod. d'isoamyle .	147,65	11,15	<	147,5	>	0,15	< 10	10 : 1,5	[60]
Bromobenzène . .	156,1	2,7		155,3		0,8	28	—	[61]
Orthochlortoluène	159,2	0,4		156,2		2,6	52	55 : 3,5	[62]
Pentachloréthane.	162,0	3,2		158,5		0,3	70	—	[63]
Anisol	153,85	4,95		153,8		0,05	2,5	—	[64]

Les données de [58] ne sont qu'approximatives, car une réaction perturbe. Pour [59] les résultats sont peu sûrs également, car ce système est difficile à étudier.

Cas de zéotropies. — Propanoïque (141,3 ; Δ 17,5) et M-3 butanoïque (176,5 ; Δ 17,7), z. m. p. — Heptanol-1 (176,15 ; Δ 17,35) et octanol-2 (180,4 ; Δ 21,6), z. f. p. ; butanol-1 (117,8 ; Δ 41,0), z. m. p. — Lact. E (154,1 ; Δ 4,7), q.-az. p. ; lact. P (171,7 ; Δ 12,9), z. m. p. ; lact. M (143,8 ; Δ 15,0), z. l. p. — B. glycol (171,15 ; Δ 12,35), z. m. p. — Ethanamide (221,15 ; Δ 62,35), z. m. p. ; propanamide (222,2 ; Δ 63,4), z. l. p. — Isoval. i. B (171,2 ; Δ 12,4), z. f. p. ; diacét. éthylidène (168,5 ; Δ 9,7), z. idéale. — Acét. E. glycol (156,8 : Δ 2,0), z. m. n. ; acét. M. glycol (144,6 ; Δ 14,2) et butoxyle (171,75 ; Δ 12,95), z. t. l. n. — Br. triméthylène

(166,9; Δ 8,1), z. m. p.; paradichlorbenzène (174,4; Δ 15,6), z. l. p.; tétrachloréthane s. (146,2; Δ 12,6), z. t. f. n.

Bromoéthanoïque (Acide bromacétique) (205,1)

Avec 1 *cétone*, 3 *halogénures* (cf. ci-après, n° 383), 1 *nitrodérivé* et 1 *oxyde-phénol* :

Méthylphénylcét..	202,0	3,1	206,5	—	1,4	70	F	[65]
Paradichlorbenzène . . .	174,4	30,7	172,8		1,6	13	F	[66]
Orthobromotoluène . . .	181,5	23,6	179,0		2,5	18	F	[67]
Paradibromobenzène . . .	220,25	15,15	< 201,5	>	3,6	> 55	F	[68]
Nitrobenzène . .	210,75	5,65	202,25		2,85	63	F	[69]
Gaïacol	205,05	0,05	203,7		1,35	40	F	[70]

Dans [65] l'az. (négative) est perturbée par une réaction notable à l'ébullition.

Cas de zéotropies. — Benz. M (199,4; Δ 5,7), z. l. p. — Bromobenzène (156,1; Δ 49,0) et pentachloréthane (162,0; Δ 43,1), z. f. p. — Guéthol (216,5; Δ 11,4), z. m. p.

Bromopropane-2, voir Bromure d'isopropyle.

Bromure d'isoamyle (120,65)

Avec 2 *acides* (cf. 17, n° 32; 27, n^{os} 3 et 9), 3 *alcools* (cf. 27, n^{os} 9, 15, 17, 19 et 21), 1 *cétone* (cf. ci-après, n° 423), 4 *esters*, 2 *hydrocarbures*, 1 *nitrodérivé* et 1 *oxyde halogéné* :

Méthanoïque. . .	110,75	19,9	90,5		10,25	53	Hétéroaz.	[71]
Propanoïque . .	141,3	20,65	119,45		1,2	92,5	89 : 0,4	[72]
M. P. carbinol .	119,8	0,85	< 115,0	>	4,8	< 74	—	[73]
Isobutylcarbinol .	131,9	11,25	117,95		2,7	82	85 : 3,2	[74]
Éthanediol . . .	197,4	76,70	119,45		1,2	94,5	—	[75]
É. P. cétone . .	123,3	2,65	119,8		0,85	55	—	[76]
Acét. isobutyle .	117,4	3,25	117,2		0,2	< 28	36 : 0,3	[77]
Borate d'éthyle .	118,6	2,05	117,7		0,9	38	—	[78]
Butyr d'éthyle .	121,5	0,85	119,8		0,85	65	54 : — 0,1	[79]
Form. isoamyle .	123,8	3,15	120,0		0,65	76	75 : 0,8	[80]
Di M. cyclohexan. 1.3.	120,7	0,05	< 118,9	>	1,75	< 60	—	[81]
Octane normal. .	125,75	5,1	< 120,2	>	0,45	< 90	90 : 0,8	[82]
Nitrométhane . .	101,2	19,2	96,8		4,3	—	—	[83]
Épichlorhydrine .	116,4	4,25	111,2		5,4	—	—	[84]

Avec 1 *halogénure* (cf. 17, n° 26).

Cas de zéotropies. — Butanoïque (164,0 ; Δ 43,35), z. f. p [10 : 0,4]; M.-3 butanoïque (176,5 ; Δ 55,85), z. m. p. [10 : 0,3]. — Méthanol (64,65 ; Δ 56,0) [50 : 1,5], propanol-2 (82,4 ; Δ 38,25) [95 : 0.5] et di M. E carbinol (102,35 ; Δ 18,3), q.-az. p. — Propylglycol (151,35 ; Δ 30,7), z. f. p. — Furfural (161,45 ; Δ 40,8), z. m. p. — Ethanamide (221,15 ; Δ 100,5), q.-az. p. ; propanamide (222,2 ; Δ 101,55), z. m. p. — Isopropylidène-acétone (129,45 ; Δ 8,8) et cyclopentanone (130,85 ; Δ 10,0). z. f. p. — Isoval. M (116,5 ; Δ 4,15), z. m. p. ; isobut. E (110,1 ; Δ 10,55) et acét. B (126,0 ; Δ 5,35), z. l. p ; isoval. E (134,7 ; Δ 14,05), z. t. l. p. ; acét. i. A (142,1 ; Δ 21,45), z. à peu près idéale. — Chloracét. M (129,95 ; Δ, 9,3), z. f. p. — Toluène (110,75 ; Δ 9,9), z. à peu près idéale [10 : — 0,3]. — Ethane nitrile (81,6 ; Δ 39,05), z. f. p. — Dioxane (101,35 ; Δ 19,3), z t. l. p.

Bromure d'isopropyle (59,4).

Avec 1 *acide*, 4 *alcools*, 2 *esters*, 2 *hydrocarbures*, 1 *sulfure* :

Méthanoïque . .	100,75	41,35	56,2	3,2	14	—	[85]
Méthanol . . .	64,65	5,25	49,0	10,4	85,5	86 : 3,8	[86]
Éthanol . . .	78,3	18,7	55,5	4,1	11,5	65 : 3,8	[87]
Propanol-2 . .	82,4	23,0	57,7	1,7	93,0	90 : 4,0	[88]
Triméthylcarbinol	82,45	23,05	59,0	0,4	94,8	—	[89]
Form. d'éthyle. .	54,15	5,25	53,0	1,15	31	28 : 1,5	[90]
Acét. de méthyle .	56,95	2,45	56,0	0,95	32	50 : 2,7	[91]
Diisopropyle . .	58,0	1,4	55,8	2,2	50	—	[92]
Hexane normal .	68,8	9,4	59,3	0,1	98,5	50 : 2,5	[93]
Sulfure carbone .	46,25	13,15	46,08	0,17	10,5	48 : 2,9	[94]

Avec une *cétone* (cf. ci-avant, n° 15) et un *halogénure* (cf. **19**, n° 63).

Cas de zéotropies. — Ethanoïque (118,1 ; Δ 58,7), z. f. p. — Alcool allylique (96,85 ; Δ 37,45) et propanol-1 (97,2 ; Δ 37,8) [40 : 2,6], q.-az p. ; butanol-2 (99,5 ; Δ 40,1), z. m. p. — M. E. cét. (79,6 ; Δ 20,2), z. m. p. [50 : 0,9]. — Nitrite i. B. (67,1 ; Δ 7,7) et acét. E (77,1 ; Δ 17,75), z. l. p. ; nitrite P (47,75 ; Δ 11,65), z. à peu près idéale [10 : 0,5]. — M. cyclopentane (72,0 ; Δ 12,6), z. f. p. ; benzène (80,15 ; Δ 20,75), z. à peu près idéale. — Ox. E. et P (63,85 ; Δ 4,2) et ox. i. P (68,3 ; Δ 8,9), z. l. n.

Butanoïque (acide butyrique) (164,0).

Avec 13 *halogénures* (cf. **1**, nos 72, 76 ; **19**, n° 4 ; ci-après, n° 379), 12 *hydrocarbures* (cf. **1**, n° 173 ; ci-après, n° 397) et 1 *oxyde* (cf. **26**, nos 5 et 6) :

Perchloréthylène .	121,1	42,9	121,0	0,1	1,2	10 : 0,4	[95]
Brom. éthylène .	131,65	32,35	131,1	0,55	3,5	4 : 0,7	[96]
Chlorobenzène	131,75	32,25	131,5	0,25	2,8	10 : — 0,5	[97]
Tétrachloréthane sym. . . .	146,2	17.8	145,6	0,6	3,8	5 : — 0,5	[98]
Iodure isoamyle .	147,65	16,35	144.4	3,25	13,0	—	[99]
Bromoforme . .	149,5	14,5	146,8	2,7	6,8	10 : 0,3	[100]
Brom. d'hexyle .	156,5	7,5	151,5	5,0	25	25 : 0,6	[101]
Orthochlortoluène	159,2	4,8	154,5	4,8	27	—	[102]
Parachlortoluène	162,4	1,6	156,8	5,6	32	32 : 0,1	[103]
Brom. triméthylène	166,9	2,9	158,4	5,6	30	—	[104]
Paradichlorbenzène	174,4	10,4	162,0	2,0	57	ξ_c 22,0	[105]
Orthodichlorbenz.	179,5	15,5	163,0	1,0	65	—	[106]
Orthobromotoluène	181,5	17,5	163,0	1,0	72	72 : 0,5	[107]
Paraxylène . . .	138,45	25,55	137,8	0,65	5,5	—	[108]
Orthoxylène .	144,3	20,4	143,0	1,3	10	10 : 0,1	[109]
Isopropylbenzène.	152,8	11,2	149,5	3,3	20	20 : 0,2	[110]
α-Pinène . . .	155,8	8,2	150,2	5,6	28	26 : 1,2	[111]
Propylbenzène .	159,3	4,7	154,5	4,8	28	30 : 0,2	[112]
Camphène . . .	159,6	4,4	152,3	7,3	2,8	F	[113]
Diisoamyle . .	160,1	3,9	152,5	7,6	33	30 : 2,0	[114]
β-Pinène . . .	163,8	0,2	156,0	7,8	38	40 : 1,3	[115]
Mésitylène . . .	164,6	0,6	158,0	6,0	38	33 : 0,2	[116]
Triméthylbenzène 1.2.4	168,2	4,2	159,5	4,5	45	50 : 0,3	[117]
Paracymène . .	176,7	12,7	161,0	3,0	60	60 : 0.3	[118]
Indène	182,6	18,6	163,65	0,35	84	—	[119]
Anisol	153,85	10,15	152,85	1,0	12	12 : 0,1	[120]

Avec 1 *ester* (cf. **20**, n° 34) et 1 *ester halogéné* (cf. ci-avant, n° 55).

Cas de zéotropies. — Benzaldéhyde (179,2 ; Δ 15,2), z. m. p. [88 : 0,8]. — Diisobutylcét. (168,0 ; Δ 4,0), z. l. p. ; M. i. A. cét. (144,2 ; Δ 19,8), M.-n.hexylcét. (172,85 ; Δ 8,85) et M. heptènone (173,2 ; Δ 9,2), z. idéale. — Acétylacét. E (180,4 ; Δ 16,4), z. l. p. [67 : 3,8]. — Prop. i. A (160,7 ; Δ 3,3), but. B (166,4 ; Δ 2,4) et diacét éthylidène (168,5 ; Δ 4,5), z. m. p. ; but. i. B (156,9 ; Δ 7,1), z. l. p. ; isoval. i. B (171,2 ; Δ 7,2), z. t. l. p. ; but. i. A (181,05 ; Δ 17,05), z. idéale. — Chloracét. E (143,55 ; Δ 20,45), z. m. p. — Br. i. A (120,65 ; Δ 43,35), iod. B (120,8 ; Δ 43,2) et parachlorbromobenzène (196,4 ; Δ 32,4), z. f. p. — Heptane n. (98,4 ; Δ 65,6) et M. cyclohexane (101,15 ; Δ 164,0), z. f. p. ; toluène (110,75 ; Δ 53,25), triéthylbenzène s. (215,5 ; Δ 51,5) et naphtalène (218,0 ; Δ 54,0), z. m. p. — Ox. E et By (185,0 ; Δ 21,0), z. f. p. ; ox. amyle n. (187,5 ; Δ 23,5), z. f. p. [93 : 0,1] ; ox. i. B (122,3 ; Δ 41,7) et cinéol (176,35 ; Δ 12,35), z. m. p. [78 : — 1,8]. — Phénol (182,2 ; Δ 18,2). z. l. p.

Butanol-1 (117,8).

Avec 1 *cétone* (cf. 19, n° 17), 6 *esters* (cf. ci-avant, n° 1), 2 *halogénures* (cf. 27, nos 21 et 22), 2 *hydrocarbures* (cf. ci-après, n° 401), 1 *nitrohalogénure* et 2 *oxydes* :

E. P. cétone. . .	123,3	5,5	117,2	0,6	20	20 : 2,8	[121]
Nitrate éthyle . .	87,7	30,1	87,45	0,25	4	10 : 3,7	[122]
Acét. isobutyle .	117,4	0,4	114,2	3,2	45	50 : 4,5	[123]
Butyr. éthyle . .	121,5	3,7	115,9	1,9	58	72 : 2,5	[124]
Nitrate i. B. . .	123,5	5,7	112,8	5,0	55	70 : 4,5	[125]
Form. isoamyle .	123,8	6,0	116,0	1,8	67	70 : 3,0	[126]
Carbon. éthyle. .	126,5	8,7	116,5	1,3	63	63 : 4,4	[127]
Trichloréthylène .	86,9	30,85	86,65	0,25	3	10 : 2,8	[128]
Br. de butyle . .	101,5	16,3	98,6	2,9	13	—	[129]
Heptane norm. .	98,4	19,4	93,95	4,45	18	17 : 1,7	[130]
Toluène	110,75	7,05	105,7	5,05	27	30 : 3,8	[131]
Chloropicrine . .	111,9	5,9	106,65	5,25	20	25 : 0,8	[132]
Ox. d'isobutyle .	122,3	4,5	113,5	4,3	48	—	[133]
Paraldéhyde . .	124,35	6,55	115,75	2,05	52	—	[134]

Cas de zéotropies. — M. B. cét. (127,2 ; Δ 9,4), z. t. f. p. ; isopropylidèneacétone (129,45 ; Δ 11,65) [53 : 5,0], diéthylcét. (102,05 ; Δ 15,75) et M. P. cét. (102,35 ; Δ 14,45), z. m. p. ; M. E. cét. (79,6 ; Δ 38,2), z. l. p. — Form. i. B (98,2 ; Δ 19,6), z. t. f. p. ; carb. M. (90,35 ; Δ 27,45) [10 : 4,9], but. M. (102,65 ; Δ 15,15), isobut. P (134,0 ; Δ 16,2) et isoval. E (134,7 ; Δ 16,9), z. f. p. ; form. P (80,85 ; Δ 36,95), isobut. M (92,5 ; Δ 25,3), prop. M (99,1 ; Δ 18,9) et acét. P (101,6 ; Δ 16,2), z. m. p. ; acét. i. A (142,1 ; Δ 24,3), z. l. p. ; prop. M (79,85 ; Δ 37,95), z. t. l. p. — Chl. B (78,5 ; Δ 39,3), z. t. f. p. ; chl. i. B (68,85 ; Δ 48,95), br. P (71,0 ; Δ 46,8), iod. E (72,3 ; Δ 45,5) [30 : 5,4], chl. éthylène (83,45 ; Δ 34,35) [40 : 5,3] et tétrachloréthane s. (146,2 ; Δ 22,4) [30 : 2,5], z. f. p. ; dichlorbromométhane (90,1 ; Δ 27,7) [8 : 2,5] et bromobenzène (156,1 ; Δ 38,3) [60 : 1,8], z. m. p. ; bromoforme (149,5 ; Δ 31,7) [80 : 2,2], z. l. p. — Isopropylbenzène (152,8 ; Δ 35,0) et β-pinène (163,8 ; Δ 46,0), q.-az. p. — Ox. B. (142,4 ; Δ 24,6), q.-az. p. ; ox. P (90,1 ; Δ 27,7), z. f. p. ; anisol (153,85 ; Δ 36,05), z. m. p. [50 : 4,7] ; dioxane (101,35 ; Δ 16,45), z. idéale. — Sulfure carbone (46,25 ; Δ 71,55), sulfure E (92,1 ; Δ 25,7) et sulfure allyle (139,35 ; Δ 21,55), z. f. p. — Pyrrole (130,0 ; Δ 12,2), z. m. p.

Butoxyle, voir Acétate de méthyle-1-3 butanediol.

Carbamate d'éthyle (Uréthanne) (185,25).

Avec 5 *esters*, 5 *halogénures* (cf. ci-après, n° 393), 4 *hydrocarbures* et 2 *oxydes* :

Prop. isoamyle .	160,7	24,55	< 159,5	> 1,2	> 7	F		[135]
Isovalér. butyle .	177,6	7,65	171,3	6,3	28	F		[136]
Fumarate méth. .	193,25	8,0	184,2	1,05	79	F		[137]
Succinate méthyle	195,5	10,25	184,3	0,95	80	F		[138]
Octoate d'éthyle .	208,35	23,1	< 184,0	> 1,25	72	F		[139]
Pentachloréthane	162,0	23,25	159,8	2,2	9	F		[140]
Br. triméthylène .	166,9	18,35	164,05	2,85	12,2	F		[141]
Diiodométhane .	*181 —	—	169,35	> 11,65	25	ξ_c 82		[142]
Orthobromotoluène . . .	181,5	3,75	170,5	11,0	28	F		[143]
Parabromotoluène	185,0	0,25	172,3	12,7	32	F		[144]
Propylbenzène. .	159,3	25,95	157,0	2,3	15	F		[145]
Diisoamyle. . .	160,1	25,15	< 157,5	> 2,6	< 19	F		[146]
Indène	182,6	2,65	172,65	9,95	35	ξ_c 32,5		[147]
Butylbenzène . .	183,1	2,15	172,0	11,1	37	F		[148]
Ox. M et benzyle.	167,8	17,45	163,5	4,3	18	F		[149]
Ox. É et benzyle .	185,0	0,25	< 174,2	> 10,8	> 35	F		[150]

Avec 1 *nitrile* (cf. **19**, n° 73). Pour de nombreux autres azéotropes de l'uréthanne, voir **16**, p. 273-277.

Cas de zéotropies. — M. cyclohexanol 1.2 (168,5 ; Δ 16,75), q.-az. p. ; hexanol-1 (157,85 ; Δ 27,4), cyclohexanol (160,8 ; Δ 24,45), bornéol (215,0 ; Δ 29,75), menthol (216,3 ; Δ 31,05) et α-terpinéol (218,85 ; Δ 33,6), z. f. p. ; éthanediol (197,4 ; Δ 12,15) et phénylcarbinol (205,25 ; Δ 20,0), z. m. p. ; isobutylcarbinol (131,9 ; Δ 53,35), z. l. p. — B. glycol (171,15 ; Δ 14,1) et M. diglycol (192,95 ; Δ 7,7), z. l. p. ; P. glycol (151,35 ; Δ 33,9), z. idéale. Furfural (161,45 ; Δ 23,8), z. m. p. — Isobut. i. B (148,6 ; Δ 36,65), acét. A. n. (148,8 ; Δ 36,45), maléate M (204,05 ; Δ 18,8), benz. E (212,5 ; Δ 27,25), fum. E (217,85 ; Δ 32,6), acét. born. (227,6 ; Δ 42,35), z. f. p. ; oxal. M (164,45 ; Δ 20,8), succin. E (217,25 ; Δ 32,0), maléate E (223,3 ; Δ 38,05), phénylacét. E (228,75 ; Δ 43,5) et benz. P (230,85 ; Δ 45,6), z. m. p. ; carbon. i. A (232,2 ; Δ 46,95), z. l. p. — Chlorbenzène (131,75 ; Δ 53,5), z. f. p. ; br. éthylène (131,65 ; 53,6), z. m. p. — Phényléthylène (145,8 ; Δ 39,45), q.-az. p. ; toluène (110,75 ; Δ 74,5) et E. benzène (136,15 ; Δ 49,1), z. f. p. ; M. naphtalènes β (241,15 ; Δ 55,9) et α (244,6 ; Δ 59,35), z. m. p.

Chlorure de méthylène, voir Dichlorméthane.

Diacétate d'éthylidène (168,5).

Avec 2 *alcools*, 1 *alcool-oxyde*, 4 *esters*, 2 *halogénures* (cf. **19**, n° 56), 2 *hydrocarbures*, 4 *oxydes* et 1 *phénol* :

Octanol-2 . . .	180,4	11,9	168,3	0,2	93,5	60 : 4,2	[151]
Ethanediol . . .	197,4	28,9	167,45	1,05	91,8	ξ 32,8	[152]
Butylglycol . .	171,15	2,65	166,7	1,8	64	52 : 2,8	[153]
Butyr. butyle . .	166,4	2,1	163,5	2,9	37	25 : 1,7	[154]
Isobutyr. isoamyle	169,8	1,3	165,0	3,5	60	75 : 1,8	[155]
Isoval. isobutyle .	171,2	2,7	165,5	3,0	65	50 : 2,3	[156]
Acétate d'hexyle .	171,5	3,0	< 166,5	> 2,0	< 67	90 : 0,8	[157]
Bromobenzène. .	156,1	12,4	155,95	0,15	7,5	—	[158]
Parachlortoluène .	162,4	6,1	< 161,0	> 1,4	> 70	—	[159]
α-Pinène . . .	155,8	12,7	< 154,0	> 1,8	> 25	25 : 2,5	[160]
Camphène . . .	159,6	8,9	< 157,0	> 2,6	> 32	F	[161]
Ox. M et benzyle .	167,8	0,7	164,0	3,8	48	50 : 2,5	[162]
Phénétol . . .	170,45	1,95	164,5	4,0	56	50 : 3,0	[163]
Ox. d'isoamyle .	173,2	4,7	161,5	7,0	57	50 : 3,9	[164]
Cinéol	176,35	7,85	164,95	3,55	66	58 : 1,2	[165]
Phénol . . .	182,2	13,7	> 182,5	> — 0,3	< 18	F	[166]

Cas de zéotropies. — Butanoïque (164,0 ; Δ 4,5), z. m. p. ; M 3 butanoïque-1 (176,5 ; Δ 8,0), z. l. p. — Chloréthanol (128,6 ; Δ 39,9), z. m. p. — Propylglycol (151,35 ; Δ 17,15), z. m. p. [50 : 2,4]. — Ethanamide (221,15 ; Δ 52,65), z. m. p. ; propanamide (222,2 ; Δ 53,7), z. l. p. — Malonate M (181,4 ; Δ 12,9), z. l. p. — Bromacét. E (158,8 ; Δ 9,7), z. idéale. — Butoxyle (171,75 ; Δ 3,25), z. m. p. ; acét. E. glycol (156,8 ; Δ 11,7), z. t. l. p. [27 : 0,1] ; acét. M. glycol (144,6 ; Δ 23,9), z. idéale. — Orthodichlorbenzène (179,5 ; Δ 11,0), q.-az. p. ; métabromotoluène (184,3 ; Δ 15,8), z. f. p. ; bromoforme (149,5 ; Δ 19,0), z. l. n. [47 : — 1,9]. — Xylènes : méta (139,2 ; Δ 29,3) [25 : 2,5] et ortho (144,3 ; Δ 24,2) [50 : 3,0], z. f. p. — Anisol (153,85 ; Δ 14,65), z. m. p. [57 : 0,4]. — Orthocrésol (191,1 ; Δ 22,6), z. f. n. — Carbamate E (185,25 ; Δ 16,75), z. l. p. — Cf. **20**.

Dichloréther (oxyde de méthyle dichloré) sym. (178,65).

Avec 3 *alcools* (cf. **19**, n° 24), 1 *alcool-oxyde*, 1 *amide*, 3 *halogénures*, 2 *hydrocarbures* et 2 *oxydes* (cf. **19**, n° 74) :

Hexanol-1 . . .	157,85	20,8	< 157,5	> 0,35	< 22	25 : 47	[167]
Heptanol-1 . . .	176,15	2,5	173,5	2,65	50	50 : 6,5	[168]
Octanol-2 . . .	180,4	1,75	< 177,2	> 1,45	< 62	65 : 5,7	[169]
Butylglycol. . .	171,15	7,5	170,85	0,3	25	52 : 3,5	[170]
Éthanamide . .	221,15	42,5	178,25	0,4	97	F	[171]
Paradichlorbenzène	174,4	4,25	173,45	0,95	28	F	[172]
Orthodichlorbenzène	179,5	0,85	176,7	1,95	60	—	[173]
Orthobromotoluène	181,5	2,85	< 177,9	> 0,75	> 63	—	[174]
Dipentène . . .	177,7	0,95	< 176,5	> 1,2	—	—	[175]
Butylbenzène . .	183,1	4,45	< 178,0	> 0,65	—	—	[176]
Cinéol	176,35	2,3	173,35	3,0	43	50 : 0,5	[177]
Oxyde amyle *n.* .	187,5	8,85	< 176,5	> 2,15	—	50 : 3,2	[178]

Les résultats de [168] sont approximatifs.

Cas de zéotropies. — Cyclopentanol (140,85 ; Δ 37,8), z. l. f. p. ; isobutylcarbinol (131,9 ; Δ 46,75) [53 : 6,8] et octanol-1 (195,2 ; Δ 16,55) [50 : 6,2], z. f. p. ; butanol-1 (117,8 ; Δ 60,85), z. m. p. [10 : 3,5]. — Monoacét. glycol [190,9 ; Δ 12,25], z. l. n. [50 : 0,8]. — Propylglycol (151,35 ; Δ 27,3), z. l. p. — Benzaldéhyde (179,2 ; Δ 0,55), z. idéale [50 : — 0,7]. — Furfural (161,45 ; Δ 17,2), z. m. p. [53 : 0,7]. — Propanamide (222,2 ; Δ 43,55), z. m. p. — Acétylacét. d'éthyle (180,4 ; Δ 1,75), z. m. n. [50 : 0,1]. — Isoval. i. B (171,2 ; Δ 7,45), z. m. p. [54 : 1,8] ; but. B (166,4 ; Δ 12,25), z. l. p. ; oxal. E (185,65 ; Δ 7,0), z. t. l. n. [50 : — 0,9]. — Acét. E. glycol (156,8 ; Δ 21,85), z. l. p. [51 : — 0,8]. — Iodobenzène (188,45 ; Δ 9,8), q. az. p. ; parachlortoluène (162,4 ; Δ 16,25), z. m. p. ; br. hexyle n. (156,5 ; Δ 22,15), z. l. p. ; bromobenzène (156,1 ; Δ 22,55), z. t. l. p. [20 : 0,9] ; br. triméthylène (166,9 ; Δ 11,75), z. idéale [10 : 0,4] ; bromoforme (149,5 ; Δ 29,15), z. m. n.

Dichlorméthane (Chlorure de méthylène) (40,0).

Avec 2 *alcools*, 1 *ester*, 4 *hydrocarbures*, 2 *oxydes* (cf. **19**, n° 65) et 1 *sulfodérivé* :

Méthanol . . .	64,65	24,65	37,8	2,2	92,7	45 : — 0,6	[179]
Ethanol	78,3	38,3	< 39,85	> 0,15	> 95	—	[180]
Nitrite isopropyle.	40,1	0,1	39,45	0,55	53	50 : 1,1	[181]
Isopentane . . .	27,95	12,05	26,0	1,95	27	50 : 6,8	[182]
Triméthyléthylène	37,1	2,9	< 36,5	> 0,6	< 52	50 : 6,6	[183]
Cyclopentane . .	49,3	9,3	38,0	2,0	70	70 : 6,0	[184]
Diisopropyle . .	58,0	18,0	39,0	1,0	83	90 : 3,5	[185]
Oxyde d'éthyle .	34,6	5,4	40,8	— 0,8	70	50 : — 5,5	[186]
Oxyde M et P . .	38,9	1,1	44,8	— 4,8	57	50 : — 5,5	[187]
Sulfure carbone .	46,25	6,25	37,0	3,0	61	50 : 7,9	[188]

Avec 1 *halogénure* (cf. ci- après, n° 329).

Cas de zéotropies. — Isopropanol (82,4 ; Δ 42,4), z. m. p. [48 : 4,8]. — Acétone (56,15 ; Δ 16,15), q.-az. n. [35 : — 5,0]. — Nitrite P (47,75 ; Δ 7,75) [53 : 1,0] et nitrate M (64,8 ; Δ 24,8), z. l. p. ; acét. M (56,95 ; Δ 16,95) [90 : — 0,6], z. l. n. ; form. E (54,15 ; Δ 14,15), z. m. n. [50 : — 2,7]. — Hexane n. (68,8 ; Δ 28,8) [50 : 6,6], q.-az. p. ; M. cyclopentane (72,0 ; Δ 32,0), z. m. p. — Furanne (31,7 ; Δ 8,3), z. f. n.

Diglycol (245,5).

Avec 1 *alcool*, 1 *alcool-oxyde*, 6 *esters* (cf. **19**, n° 36), 1 *ester-phénol* (cf. **19**, n° 38), 3 *halogénures*, 3 *hydrocarbures* (cf. **19**, n° 42), 3 *nitrodérivés*, 1 *nitrohalogénure*, 3 *oxydes*, 1 *phénol* (cf. **19**, n° 44), 1 *phénol nitré* et la *quinoléine* :

α-Terpinéol. . .	218,85	26,65	217,45	1,4	13,5	48 : — 0,8	[189]
Méthyltriglycol .	245,25	0,25	245,0	0,25	22	—	[190]
Benzoate éthyle .	212,5	33,0	211,25	1,25	10	50 : 0,7	[191]
Acét. de benzyle .	215,0	30,5	214,85	0,15	7	50 : 0,6	[192]
Fumar. d'éthyle .	217,85	27,65	217,1	0,75	10	50 : 0,5	[193]
Maléate éthyle. .	223,3	22,2	222,65	0,65	10,0	50 : 1,1	[194]
Cinnam. méthyle .	261,9	16,4	240,0	5,5	63	F	[195]
Benz. d'isoamyle .	262,0	16,5	236,55	8,95	52,5	ξ 116,5	[196]
Salicylate méth. .	222,95	22,55	220,55	2,4	16	—	[197]
p. Dibromobenzène	220,25	25,25	212,85	7,4	13	F	[198]
α-Chlornaphtalène	262,7	17,2	234,1	11,4	47	ξ 115	[199]
α-Bromonaphtalène	281,2	35,7	240,8	4,7	59,5	ξ 110,5	[200]
Naphtalène. . .	218,0	27,5	212,6	5,4	22,0	ξ_e 78,0	[201]
Diphényle . . .	256,1	10,6	232,65	12,85	48	ξ 123	[202]
Acénaphtène . .	277,9	32,4	239,6	5,9	62	ξ 136	[203]
Nitrobenzène . .	210,75	34,75	210,0	0,75	10	50 : — 0,5	[204]
Orthonitrotoluène.	221,75	23,75	218,2	3,55	17,5	50 : — 0,1	[205]
Paranitrotoluène .	238,9	6,6	228,75	11,15	35	ξ_e 48,5	[206]
Parachlornitrobenzène . . .	239,1	6,4	229,5	9,6	34	ξ_e 76	[207]
Anéthol	235,7	9,8	224,1	11,6	38	ξ 108	[208]
Isosafrol . . .	252,0	6,5	233,2	12,3	44	ξ 84,2	[209]
Oxyde de phényle.	259,0	13,5	234,4	11,1	49,5	ξ 116	[210]
Thymol	232,9	12,6	232,25	0,65	13	ξ_e 33	[211]
Orthonitrophénol.	217,2	28,3	216,0	1,2	10,5	ξ_e 42	[212]
Quinoléine . .	237,3	8,2	233,6	3,7	29	50 : — 5,8	[213]

Pour [190] les données ne sont qu'approximatives, car l'étude très difficile de cet azéotrope requiert une pureté exceptionnelle des constituants. Les azéotropes [193] et [197] sont perturbés par une réaction chimique.

Le mémoire **18** considère une centaine de systèmes contenant le diglycol. On y consigne aussi de nombreux azéotropes du méthyltriglycol, dont le point d'ébullition diffère à peine de celui du diglycol.

Dioxane (101,85).

Avec 2 *alcools*, 3 *halogénures*, 5 *hydrocarbures* et 1 *nitrodérivé* :

Propanol-1 . . .	97,2	4,15		95,3		1,9	45	15 : 5,0	[214]
Butanol-2 . . .	99,5	1,85	<	98,8	>	0,7	<60	70 : 5,8	[215]
Chl. d'isoamyle .	99,4	1,95		97,5		1,9	36	—	[216]
Bromure butyle .	101,5	0,15		98,0		3,35	47	—	[217]
Iodure d'allyle. .	101,8	0,45		98,5		2,85	44	—	[218]
M. cyclopentane .	72,0	29,35	<	71,5	>	0,5	> 5	—	[219]
Heptane norm. .	98,4	2,95		91,85		6,65	44	—	[220]
M. cyclohexane .	101,15	0,2		93,7		7,65	> 45	—	[221]
Diisobutyle. . .	109,4	8,05		97,0		4,35	65	—	[222]
Octane normal. .	125,75	24,4	<	100,5	>	0,85	—	—	[223]
Nitrométhane . .	101,2	0,15		100,55		0,65	43,5	—	[224]

Pour [220] les résultats ne sont pas très sûrs. — Rappelons que le méthanoïque [57 : — 8,5] et l'éthanoïque [91 : — 0,7] donnent deux azéotropes négatifs remarquables (cf. **17**, nos 1 et 2).

Cas de zéotropies. — Propanoïque (141,3 ; Δ 39,95), z. t. f. n. ; M-2 propanoïque (154,6 ; Δ 53,25), z. m. n. — Isopropanol (82,4 ; Δ 18,95) [44 : 6,0] et isobutanol (108,0 ; Δ 6,65) [90 : 3,0], q.-az. p. ; méthanol (64,65 ; Δ 36,7) et propénol (96,85 ; Δ 4,5) [62 : 3,2], z. f. p. ; triméthylcarbinol (82,45 ; Δ 18,9), z. l. p. ; butanol-1 (117,8 ; Δ 16,45) et M. P. carbinol (119,8 ; Δ 18,45), z. idéale. — Chloréthanol (128,6 ; Δ 27,25), z. f. n. — M. glycol (124,5 ; Δ 23,15), z. idéale. — Nitrite i. A (97,15 ; Δ 4,2) et form. i. B (98,2 ; Δ 3,15), z. m. p. ; nitrate E (87,7 ; Δ 13,65), z. t. l. p. [10 : — 0,25] ; acét. i. B (117,4 ; Δ 16,05), z. idéale. — Perchloréthylène (121,1 ; Δ 19,75), q.-az. p. [80 : 1,1] ; br. i. B (91,4 ; Δ 9,95), z. m. p. ; br. i. A (120,65 ; Δ 19,3), z. t. l. p. ; trichloréthylène (86,9 ; Δ 14,45) [8 : — 1,3] et chl. éthylène (83,45 ; Δ 17,9), z. m. n. — Toluène (110,75 ; Δ 9,4), z. m. p. [88 : 0,3] ; benzène (80,15 ; Δ 21,2), z. t. l. n. [21 : — 0,4] (1). — Chlorpicrine (111,9 ; Δ 10,55), z. l. p. — Pyridine (115,4 ; Δ 14,05), z. idéale [88 : 0,1]. — Cf. **16**, p. 289.

Ethanamide (Acétamide) (221,15).

Avec 3 *alcools* (cf **16**, nos 61 et 62 ; **26**, nos 7 et 8), 1 *aldéhyde*, 2 *amines* (cf. **16**, nos 63, 64, 66, 67), 1 *amine-oxyde*, 5 *cétones* (cf. **6**, no 68), 6 *esters* (cf. 5 ; **6**, nos 48, 49, 54 à 58 ; **8**, no 1 ; **16**, nos 68 à 79 ; **20**, no 26 ; **26**, no 29), 6 *halogénures* (cf. **6**, nos 41, 52, 85 et 86 ; **16**, no 80 ; et, ci-après, au no 387), 9 *hydrocarbures* (cf. **6**, nos 50, 51 et 91 ; **8**, no 113 ; **9**, no 133 ; ci-après, aux nos 407 et 434), 2 *nitrodérivés* (cf. **8**, no 6), 1 *nitrohalogénure*, 4 *oxydes* (cf. **6**, nos 43, 44, 63, 66 ; **26**, nos 27, 28), 1 *oxyde-phénol* (cf. **6**, no 60), 2 *phénols* et 1 *phénol nitré* :

(1) Selon A. De Mol (Ingén. Chimiste, Bruxelles, 22, 1938, 262-272), le benzène et le cyclohexane donneraient des az. avec le dioxane. C'est inexact, comme presque le tout de cette « thèse ».

Bornéol	215,0	6,15	205,4	9,6	26	ξ_c 116	[225]
α-Terpinéol . .	218,85	2,65	205,2	13,3	29	ξ_c 46	[226]
Géraniol. . . .	29,6	8,45	213,5	7,65	45	ξ_c 58,6	[227]
Benzaldéhyde . .	179,2	41,75	178,6	0,6	6,5	—	[228]
Orthotoluidine .	200,35	20,8	198,55	1,8	12	ξ_c 24,3	[229]
Diéthylaniline. .	217,05	4,1	198,05	19,0	26	ξ 179	[230]
Orthophénétidine.	232,5	11,35	216,0	5,15	55	—	[231]
Méthylphénylcét .	202,0	19,15	197,45	4,6	16,3	ξ_c 36,8	[232]
Camphre	209,1	12,05	198,9	10,2	24	F	[233]
É. phénylcétone .	217,7	3,45	204,0	13,7	31	—	[234]
Pulégone	223,8	2,8	205,9	15,3	36	ξ 65,9	[235]
Carvone.	231,0	9,85	210,65	10,55	42,5	ξ_c 67,8	[236]
Benz méthyle. .	199,4	21,75	193,6	5,8	15	ξ_c 61,7	[237]
Fumar. d'éthyle .	217,85	3,3	205,5	12,35	26,7	—	[238]
Maléate d'éthyle .	223,3	2,15	210,15	11,0	32	ξ_c 63	[239]
Acét. bornyle . .	227,6	6,45	205,5	15,65	32	F	[240]
Benz. propyle. .	230,85	9,7	209,0	12,2	38	ξ_c 115	[241]
Cinnam. méthyle .	261,9	40,75	219,05	2,1	62	ξ 60,8	[242]
Bromobenzène. .	156,1	65,05	154,85	1,25	4,2	ξ 110,0	[243]
Parachlorotoluène	162,4	58,75	160,0	2,4	8,5	—	[244]
Orthobromotoluène	181,5	39,65	175,0	6,5	11,0	—	[245]
Iodobenzène . .	188,45	32,7	180,0	8,45	13	—	[246]
α-Chlornaphtalène	262,7	41,55	213,9	7,25	52,2	ξ 168,3	[247]
α-Bromonaphtalène	281,2	59,85	217,35	3,8	56,5	ξ 175	[248]
Paraxylène. . .	138,45	82,7	137,75	0,7	8	—	[249]
Camphène . . .	159,6	60,55	155,5	4,15	12	ξ_c 74	[250]
β-Pinène . . .	163,8	57,35	159,5	4,3	18	—	[251]
Paracymène . .	176,7	44,45	170,5	6,2	19	—	[252]
Dipentène . . .	177,7	43,45	169,15	8,55	18	Hétéroaz.	[253]
Indène	182,6	38,55	177,2	5,4	17,5	ξ 144	[254]
Naphtalène. . .	218,0	3,15	199,55	18,45	27	ξ 148,5	[255]
Diphényle . . .	256,1	34,95	212,95	8,2	50,5	ξ 167,0	[256]
Acénaphtène . .	277,9	56,75	217,1	4,05	64,2	ξ 178	[257]
Nitrobenzène . .	210,75	10,4	202,0	8,75	24	ξ_c 54,5	[258]
Paranitrotoluène .	238,9	17,75	213,4	7,75	48	ξ_c 60,8	[259]
Parachlornitrobenzène . . .	239,1	17,95	213,6	7,55	55	ξ_c 73,2	[260]
Anéthol	235,7	14,55	208,0	13,15	38	ξ 143,5	[261]
Safrol	235,9	14,65	208,8	12,35	32	ξ 136,5	[262]
Ox. M et eugényle	254,7	23,55	216,85	4,3	50	ξ_c 61,5	[263]
Ox. de phényle .	259,0	37,85	214,5	6,65	52	ξ 160,8	[264]
Eugénol. . . .	254,8	33,65	220,8	0,35	88	ξ_c 59,5	[265]
Orthoxylénol as. .	226,8	5,65	221,1	0,05	96	F	[266]
Thymol	232,9	11,75	219,9	1,25	70,5	ξ_c 69	[267]
Orthonitrophénol.	217,2	3,95	207,7	9,45	24,2	ξ_c 43	[268]

Avec 1 *alcool-ester* (cf. ci-après, n° 470) et 1 *oxyde halogéné* (cf. ci-avant, n° 171).

Cas de zéotropies. — Phényléthanoïque (266,5 ; Δ 45,35), z. f. p. ; ac. benzoïque (250,8 ; Δ 29,65), z. m. p. — Acide lévulique (252 ; Δ > 32), z. m. p. — Heptanol-1 (176,35 ; Δ 44,8) et octanol-2 (180,4 ; Δ 40,75), z. f. p. ; hexa-

nol-1 (157,85 ; Δ 63,3), cyclohexanol (160,8 ; Δ 60,35), phénylcarbinol (205,25 ; Δ 15,9) et phénylpropanol-1 (235,6 ; Δ 14,45), z. m. p. ; butanol-1 (117,8 ; Δ 103,35), z. l. p. ; méthanol (64,65 ; Δ 156,5), z. t. l. p. — Chloréthanol (128,6 ; Δ 62,55), z. m. p. — Diglycol (245,5 ; Δ 34,35), z. l. p. ; B. glycol (171,15 ; Δ 50,0), z. idéale ; M. diglycol (192,95 ; Δ 28,2), z. l. n. — Phénylacroléine (253,5 ; Δ 32,35), z. f. p., perturbée par réact. — Orthophénylène-diamine (258,6 ; Δ 37,45), z. f. p. — Val. n. E (145,45 ; Δ 75,7) et prop. B (146,8 ; Δ 74,35), z. t. f. p. ; isoval. E (134,7 ; Δ 86,45), acét. i. A (142,1 ; Δ 79,05), phtal. E (295 ; Δ 74) et benz. phényle (315 ; Δ 94), z. f. p. ; acét. B (126,0 ; Δ 95,15) et diacét. éthylidène (168,5 ; Δ 52,65), z. m. p. — Br. i. A (120,65 ; Δ 100,5), q.-az. p. ; br. propène (140,5 ; Δ 80,65), z. t. f. p. ; iod. P (102,4 ; Δ 118,5), br. éthylène (131,65 ; Δ 89,5) et tétrachloréthane s. (146,2 ; Δ 74,95), z. f. p. ; bromoforme (149,5 ; Δ 71,65), z. m. p. — Heptane n. (98,4 ; Δ 122,75), M. cyclohexane (101,15 ; Δ 120,0), diisobutyle (109,4 ; Δ 111,75) et toluène (110,75 ; Δ 110,4), z. f. p. — Anisol (153,85 ; Δ 67,3), z. t. f. p. ; orthoform. E (145,75 ; Δ 75,4), z. m. p. — Isoeugénol (268,8 ; Δ 47,65), z. f. p. — α-naphtol (288,0 ; Δ 67), z. f. p. ; pyrocatéchol (245,9 ; Δ 24,75), z. à peu près idéale ; phénol (182,2 ; Δ 38,95), orthocrésol (191,1 ; Δ 30,05) et paracrésol (201,7 ; Δ 19,45), z. f. n. ; métacrésol (202,2 ; Δ 18,95), q.-az. n. — Quinoléine (237,3 ; Δ 16,15), z. m. p. ; carbamate E (185,25 ; Δ 35,9), z. l. n.

Ethane nitrile (Acétonitrile) (81,6).

Avec 1 *alcool*, 1 *ester*, 1 *halogénure* et 2 *hydrocarbures* (cf. **19**, nos 69 et 70) :

Propanol-2 . . .	82,4	0,8	74,5	7,1	52	—	[269]
Acét. d'éthyle . .	77,1	4,5	74,8	2,3	23	—	[270]
Tétrachl. carbone	76,75	4,85	65,1	11,65	17	—	[271]
Diisopropyle . .	58,0	23,6	48,0	10,0	13	—	[272]
Heptane norm. .	98,4	16,8	69,0	12,6	—	—	[273]

Ethylal (87,95).

Avec 2 *alcools* (cf. ci-av., n° 34, et **19**, n° 23), 1 *ester* (cf. **19**, n° 58), 2 *halogénures* (cf. **17**, nos 20 et 21) et 1 *hydrocarbure* (cf. **26**, n° 37) :

Méthanol . . .	64,65	23,3	63,2	1,45	35	50 : 1,3	[274]
Propanol-1 . . .	97,2	9,25	86,7	1,25	86	50 : 5,2	[275]
Carbon méthyle .	90,25	2,3	86,0	1,95	60	—	[276]
Chl. d'éthylène. .	83,45	4,5	88,95	— 1,0	78	80 : — 2,5	[277]
Iod. isopropyle .	89,45	1,5	86,15	1,8	63	—	[278]
Cyclohexane . .	80,75	7,2	80,1	0,65	17	20 : 0,8	[279]

Dans le système [274], les données ne sont pas très sûres, à cause de la médiocrité des produits employés.

Cas de zéotropies. — Di M. E. carbinol (102,35 ; Δ 14,4), z. f. p. ; isobutanol (108,0 ; Δ 20,05), z. m. p. — Form. P (80,85 ; Δ 7,1) et isobut. M (92,5 ; Δ 4,55), z. f. p. ; acét. E (77,1 ; Δ 10,85), nitrites de B (78,2 ; Δ 9,75) et d'i. A (97,15 ; Δ 9,2), z. l. p. — Chl. B (78,5 ; Δ 9,45) et chl. i. A (99,4 ; Δ 11,45), z. m. p. ; dibromométhane (97,0 ; Δ 9,05), z. f. n. — M. cyclohexane (101,15 ; Δ 13,2), z. t. f. p. ; hexane n. (68,8 ; Δ 19,15), z. m. p. ; benzène (80,15 ; Δ 7,8), z. l. p. [5o : 0,9].

Fumarate de méthyle (193,25).

Avec 1 *alcool*, 1 *ester* (cf. **19**, n° 53), 2 *halogénures*, 2 *oxydes* (cf. **20**, n° 13) et 2 *phénols* (cf. **20**, n° 17) :

Octanol-1 . . .	195,2	1,95	< 190,1	> 3,15	< 72	F	[280]
Octoate méthyle .	192,9	0,35	189,4	3,5	46	F	[281]
Métabromotoluène	184,3	8,95	183,65	0,65	16	F	[282]
Iodobenzène . .	188,45	4,8	186,2	2,25	3o	F	[283]
Oxyde d'isoamyle.	173,2	20,05	172,35	0,85	16	ξc 72	[284]
Ox. d'E. et benzyle	185,0	8,25	183,5	1,5	32	F	[285]
Ox. M et isoborn. .	192,4	0,85	185,5	6,9	48	F	[286]
Paracrésol . .	201,7	8,45	204,0	— 2,3	29	F	[287]
Métacrésol . . .	202,2	8,95	204,3	— 2,1	28	F	[288]

Avec 1 *acide halogéné* (cf. **19**, n° 13), avec 1 *alcool-ester* (cf. ci-après, au n° 473) et avec le *carbamate d'éthyle* (cf. ci-avant, n° 137). D'autres azéotropes de ce fumarate et du **fumarate d'éthyle** sont consignés au mémoire **18**.

Cas de zéotropies. — B. glycol (171,15 ; Δ 22,1), z. m. p. — Oxal. E (185,65 ; Δ 7,6), malon. É (199,35 ; Δ 6,1) et benz. M (199,4 ; Δ 6,15), z. m. p. ; maléate M (204,05 ; Δ 10,8), z. l. p. — Orthobromotoluène (181,5 ; Δ 11,75), q.-az. p. ; chl. benzyle (179,3 ; Δ 13,95) et orthodichlorbenzène (179,5 ; Δ 13,75), z. m. p. — Ox. de M et de paracrésyle (177,05 ; Δ 16,2), z. f. p.

Furfural (aldéhyde pyromucique) (161,45).

Avec 3 *alcools* (cf. **16**, n° 188), 2 *alcools-oxydes*, 6 *halogénures* (cf. **2**, n° 15 ; **6**, n°s 126, 137 ; **15**, n° 122), 9 *hydrocarbures* (cf. **2**, n° 14) et 2 *oxydes* (cf. **15**, n° 121 ; **16**, n°s 145, 190 ; **19**, n° 46) :

Cyclohexanol .	160,9	0,55	156,5	4,4	5,5	50 : 6,8	[289]
M. cyclohexanol 1. 2 . . .	168,5	7,05	158,6	2,85	74	80 : 4,7	[290]
Heptanol-1 . . .	176,15	14,7	< 160,9	< 0,55	< 94	90 : 2,5	[291]
Propylglycol . .	151,35	10,1	151,1	0,25	14	33 : 1,1	[292]
Butylglycol . .	171,15	9,7	161,2	0,25	88	50 : 1,5	[293]
Orthochlortoluène	159,2	2,25	155,4	3,8	35	30 : 2,3	[294]
Parachlortoluène	162,4	0,95	157,2	4,25	42	40 : 2,5	[295]
Br. triméthylène .	166,9	5,45	159,45	2,0	46	—	[296]
Paradichlorbenzène . . .	174,4	12,95	160,3	1,15	63,5	ξ 19,4	[297]
Orthodichlorbenzène . . .	179,5	18,05	161,0	0,45	78	90 : 0,5	[298]
Orthobromotoluène	181,5	20,05	< 161,3	> 0,15	> 80	90 : 1,3	[299]
Phénylélhylène .	145,8	15,65	< 145,0	> 0,8	—	15 : 2,5	[300]
Isopropylbenzène .	152,8	8,65	148,5	4,3	27	30 : 3,5	[301]
Propylbenzène. .	159,3	2,15	151,4	7,9	42	30 : 3,3	[302]
Diisoamyle. . .	160,1	1,35	< 147,0	> 13,1	< 48	80 : 3,8	[303]
β-Pinène . . .	163,8	2,35	147,1	14,35	50	—	[304]
Triméthylbenzène 1. 2. 4 . . .	168,2	6,75	157,0	4,45	67	65 : 3,4	[305]
α-Terpinène . .	173,4	11,95	155,0	6,45	60	80 : 2,5	[306]
Dipentène . . .	177,7	16,25	155,95	5,5	65	ξ 20,1	[307]
Terpinolène . .	184,6	23,15	159,5	1,95	80	90 : 2,2	[308]
Oxyde de butyle .	142,4	19,05	< 138,5	> 3,9	> 11	10 : 0,8	[309]
Ox. d'amyle *n.* .	187,5	26,05	< 158,5	> 2,95	> 83	80 : 1,5	[310]

Cas de zéotropies. — Octanol-1 (195,2 ; Δ 33,75), z. m. p. [95 : 1,5] ; éthanediol (197,4 ; Δ 35,95), z. idéale [89 : 2,9]. — Monoacét. glycol (190,9 ; Δ 29,45), z. l. p. — Chloréthanol (128,6 ; Δ 32,85), z. m. p. + réact. : dichlorhydrine sym. (175,8 ; Δ 14,35), z. l. n. [27 : 0,0 ; 73 : 0,0]. — E. glycol (135,3 ; Δ 26,15), z. m. p. [50 : 1,5]. — Acét. E. glycol (156,8 ; Δ 4,65) [18 : — 0,5] et butoxyle (171,75 ; Δ 10,3), q.-az. p. — Perchloréthylène (121,1 ; Δ 40,35), iod. B (130,4 ; Δ 31,05), chlorbenzène (131,75 ; Δ 29,45) et iodbenzène (188,45 ; Δ 27,0), z. f. p. ; Br. i. A (120,65 ; Δ 40,8) et br. éthylène (131,65 ; Δ 29,8), z. m. p. ; bromoforme (149,5 ; Δ 11,95), z. m. n. — Octane n. (125,75 ; Δ 35,7), z. t. f. p. ; E. benzène (136,15 ; Δ 25,3) et indène (182,6 ; Δ 21,15), z. f. p. ; toluène (110,75 ; Δ 50,7), triéthylbenzène s. (215,5 ; Δ 54,05) et naphtalène (218,0 ; Δ 56,55), z. l. p. — Ox. E et benzyle (185,0 ; Δ 23,55), z. f. p. — Dichloréther s. (178,65 ; Δ 17,2), z. m. p. [47 : 0,7].

Heptane normal (98,4).

Avec 1 *acide* (cf. **26**, n° 43), 2 *alcools* (cf. **2**, n° 53 ; **9**, nos 77 à 81 ; **16**, nos 109 et 177 ; **26**, nos 49 et 51 ; et ci-avant, n° 130), 1 *alcool-oxyde*, 1 *cétone* (cf. ci-av. n° 20 et ci-après n° 418), 6 *esters* (cf. **19**, n° 57 ; **26**, nos 33, 55 ; et ci-après n° 488), 2 *halogénures* et 1 *nitrodérivé* :

Méthanoïque . .	100,75	2,25	78,2	20,2	43,5	Hétéroaz.	[311]
Propanol-2 . .	82,4	16,0	76,4	6,0	49,5	40 : 2,2	[312]
Isobutylcarbinol .	131,9	33,5	97,7	0,75	93	93 : 0,7	[313]
Méthylglycol . .	124,5	26,1	92,5	5,9	77	50 : 0,3	[314]
Diéthylcétone . .	102,05	3,65	93,0	5,4	65	50 : 2,7	[315]
Form. de propyle.	80,85	17,55	78,2	2,65	29	—	[316]
Isobutyr. de M .	92,5	5,9	89,7	2,8	35	—	[317]
Form. isobutyle .	98,2	0,2	< 90,5	> 7,7	> 50	50 : 5,5	[318]
Propion. d'éthyle.	99,1	0,7	93,0	5,4	53	50 : 4,3	[319]
Butyr. méthyle. .	102,65	4,25	95,1	3,3	65	72 : 3,1	[320]
Isobutyr. éthyle .	110,1	11,7	97,0	1,4	83	—	[321]
Brom. isobutyle .	91,4	7,0	< 91,0	> 0,4	< 20	—	[322]
Chl. d'isoamyle .	99,4	1,0	96,5	1,9	48	50 : 1,5	[323]
Nitrométhane . .	101,2	2,8	80,2	18,2	63	—	[324]

Avec 1 *alcool-oxyde* (cf. 26, n° 21), 1 *nitrile* (cf. ci-avant, n° 273), 1 *nitrohalogénure* (cf. 26, n° 57) et 3 *oxydes* (cf. 26, nos 37, 59 et ci-avant, n° 220).

Cas de zéotropies. — Butanoïque (164,0 ; Δ 65,6), z. f. p. — Lact. E (154,1 ; Δ 55,7), z. m. p. — Dichlorhydrine s. (175,8 ; Δ 77,4), z. f. p. — Dipropylamine (109,2 ; Δ 10,8), z. f. p. ; aniline (184,35 ; Δ 85,95), z. m. p. [10 : 1,8]. — E. P. cét. (123,3 ; Δ 24,9), q.-az. p. — Isoval. M (116,5 ; Δ 18,1) et but. E (121,5; Δ 23,1), z. f. p. ; nitrite B (78,2 ; Δ 20,2), z. m. p. — Chl. éthylène (83,45 ; Δ 98,4), z. f. p. [25 : 5,0] ; CCl_4 (76,75 ; Δ 21,65), z. m. p. ; br. éthylène (131,65 ; Δ 33,25) [50 : 7,0] et chlorbenz. (131,75 ; Δ 98,4) [90 : 0,6], z. l. p. — Benzène (80,15 ; Δ 18,25) et M. cyclohexane (101,15 ; Δ 2,75) [78 : 0,1], q.-az p. — Ox. P (90,1 ; Δ 8,3), z. m. p. [10 : 0,3].

Iodure de méthyle (Iodométhane) (42,5).

Avec 1 *acide*, 1 *alcool* (cf. 27, n° 38), 1 *cétone*, 1 *ester* (cf. 27, n° 40), 1 *halogénure*, 1 *hydrocarbure*, 1 *oxyde* et 1 *sulfure* :

Méthanoïque . .	100,75	58,15	42,0	0,5	—	—	[325]
Méthanol . . .	64,65	22,15	37,8	4,7	95,5	75 : 6,2	[326]
Acétone	56,15	13,65	42,4	0,1	95 (?,	90 : 1,5	[327]
Nitrite d'i. P . .	40,1	2,4	39,5	0,6	> 30	—	[328]
Dichlorméthane .	40,0	2,5	39,8	0,2	21		[329]
Pentane norm. .	36,15	6,35	< 33,8	> 2,35	> 38	30 : 6,8	[330]
Méthylal . . .	42,3	0,2	39,45	2,85	57	48 : 2,0	[331]
Sulfure carbone	46,25	3,7	41,5	1,0	60	64 : 3,8	[332]

Cas de zéotropies. — Acét. M (56,95 ; Δ 14,45), z. t. f. p. ; nitrate M (64,8 ; Δ 22,3), z. m. p. ; acét. E (77,1 ; Δ 34,6), z. l. p. [70 : 2,3] — Hexane n. (68,8 ; Δ 26,3), z. f. p. [90 : 4,2]. — Ox. E (34,6 ; Δ 7,9) [74 : 1,1] et ox. M. et P (38,9 ; Δ 3,6), z. l. n.

Isobutylcarbinol (alcool isoamylique) (131,9).

Avec 1 *alcool halogéné*, 1 *cétone* (cf. ci-après au n° 362), 5 *esters* (cf. ci-avant au n° 2), 2 *esters halogénés*, 9 *halogénures* (cf. ci-avant, n° 74), 7 *hydrocarbures* (cf. **1**, n°s 722 et 727 ; et ci-avant au n° 313), 1 *nitrodérivé*, 1 *nitrohalogénure*, 2 *oxydes* et 1 *sulfure* :

Chloréthanol	128,6	2,75	127,8	0,8	25	25 : 0,5	[333]
Cyclopentanone	130,65	1,25	< 130,0	> 0,65	< 42	—	[334]
Form. isoamyle	123,8	8,1	123,7	0,1	18	50 : 3,8	[335]
Carbon. d'éthyle	126,5	5,4	125,3	1,2	26,5	50 : 6,4	[336]
Isobutyr. propyle	134,0	2,1	130,2	1,7	53	—	[337]
Isovalér. éthyle	134,7	2,8	130,5	1,4	58	50 : 3,8	[338]
Prop. d'isobutyle	137,5	5,6	131,2	0,6	72	70 : 3,5	[339]
Chloracét. M.	129,95	1,95	124,9	5,05	39,5	40 : 9,8	[340]
Chloracét. E.	143,55	11,65	131,0	0,9	77	41 : 7,0	[341]
Iod. isobutyle	120,8	11,1	117,5	3,3	17	30 : 4,5	[342]
Perchloréthylène	121,1	10,8	116,2	4,9	19	20 : 2,7	[343]
Iod. de butyle	130,4	1,5	123,2	7,2	28	30 : 4,5	[344]
Br. d'éthylène	131,65	0,25	124,15	7,2	30,5	30 : 8,0	[345]
Chlorbenzène	131,75	0,15	124,35	7,0	34	50 : 3,3	[346]
Brom. propène	140,5	8,6	< 128,5	> 2,85	< 48	50 : 6,0	[347]
Iod. d'isoamyle	147,65	15,75	129,7	2,2	53	50 : 3,0	[348]
Bromoforme	149,5	17,6	131,35	0,55	57	—	[349]
Bromobenzène	156,1	24,75	131,65	0,25	85	3,5 : 4,2	350
M. cyclohexane	101,15	30,75	< 101,0	> 0,15	< 9	10 : 1,2	[351]
Toluène	110,75	21,15	110,05	0,7	13	48 : 4,5	[352]
Orthoxylène	144,3	12,4	128,6	3,3	59	60 : 3,2	[353]
Isopropylbenzène	152,8	21,45	131,6	0,35	94	80 : 2,0	[354]
α-Pinène	155,8	23,9	130,7	1,2	77	80 : 1,3	[355]
Camphène	159,6	27,7	130,9	1,0	24	F	[356]
Nitrométhane	101,2	30,7	100,6	0,6	12	ξ 13,5	[357]
Chloropicrine	111,9	20,0	111,15	0,75	93	80 : 1,7	[358]
Ox. d'isobutyle	122,3	9,6	119,8	2,5	22	30 : 3,0	[359]
Ox. de butyle	142,4	10,5	129,8	2,1	65	90 : 1,3	[360]
Sulfure d'allyle	139,35	7,45	< 131,5	> 0,4	—	—	[361]

Avec 1 *oxyde halogéné* (cf. **1**, n° 492).

Cas de zéotropies. — Ethanediol (197,4 ; Δ 65,5), z. m. p. [48 : 3,2]. — Lact. M (143,8 ; Δ 11,9), z. m. p. [90 : 1,4] ; lact. E (154,1 ; Δ 22,2), z. l. p. [90 : 1,2]. — Bromét hanol (150,2 ; Δ 18,3), z. m. p. — M. glycol (124,5 ; Δ 7,4), q.-az. p. [60 : 3,0] ; E. glycol (135,3 ; Δ 3,4), z. t. l. p. [22 : 1,5] ; P. glycol (151,35 ; Δ 19,45), z. idéale [50 : 1,6]. — Ethanamide (131,9 ; Δ 89,25), z. l. p. ; propanamide (222,2 ; Δ 90,3), z. t. l. p. — Aniline (184,35 ; Δ 52,45), z. l. p. [50 : 4,9]. — M. i. B. cét. (116,05 ; Δ 15,85), dipropylcét. (143,55 ; Δ 11,65) et M. i. A. cét. (144,2 ; Δ 12,3), z. l. p. ; diéthylcét. (102.05 ; Δ 28,85), z. à peu près idéale. — But. E (121,5 ; Δ 10,4), acét. i. A (142,1 ; Δ 10,2) [50 : 4,5] et but. P (143,7 ; Δ 11,8) [90 : 1,5], q.-az. p. ; form. B (106,8 ; Δ 25,1) [50 : 4,5], acét. i. B (117,4 ; Δ 14,5) [50 : 4,7] et val. n. E (145,45 ; Δ 13,55), z. m. p. [95 : 0,7]. — Bromacét. E (158,8 ; Δ 26,9), z. m. p. — Acét. M. glycol (144,6 ; Δ 12,7), z. f. p. [50 : 7,7] ; acét.

E. glycol (156,8 ; Δ 24,9), z. m. p. [90 : 2.6]. — Iod. allyle (101,8 ; Δ 30,1), tétrachloréthane *s.* (146,2 ; Δ 14,3) [35 : 3,0] et orthochlortoluène (159,2 ; Δ 27,3), q.-az. p. ; parachlortoluène (162,4 ; Δ 30,5), chl. i. A (99,4 ; Δ 32,5) [10 : 2,0] et br. B (101,5 ; Δ 30,4), z. t. f. p. [10 : 2,5] ; br. i. B. (91,4 ; Δ 40,5), z. f. p. [10 : 2,7] ; iod. E (72,3 ; Δ 59,6) [10 : 4,0], CCl_4 (76,75 ; Δ 55,15) [34 : 2,0], trichloréthylène (86,9 ; Δ 45,0) [48 : 1,3] ; trichlorhydrine (156,85 ; Δ 24,95) et pentachloréthane (162,0 ; Δ 30,1) [30 : 1,2], z. m. p. ; br. P (71,0 ; Δ 60,9), z. l. p. [5 : 2,0]. — Propylbenzène (159,3 ; Δ 27,4), z. f. p. [90 : 1,8]. — Dichloréther s. (178,65 ; Δ 46,75), z. f. p. [47 : 6,8]. — Anisol (153,85 ; Δ 22,5), q.-az. p. [50 : 6,1] ; ox. i. A (173,2 ; Δ 41,3), z. f. p. [71 : 1,3]. — Phénol (182,2 ; Δ 50,3), z. m. n. — CS_2 (46,25 ; Δ 85,65) et sulfure E (92,1 ; Δ 39,8), z. m. p. — Pyridine (115,4 ; Δ 16,5), z. l. n. ; carbam. E (185,25 ; Δ 53,25), z. l. p.

Isopropylidène-acétone (129,45).

(2-méthyl 2-penténone-4 *ou* « oxyde de mésityle »).

Avec 1 *alcool*, 1 *alcool halogéné*, 2 *alcools-oxydes*, 1 *ester* (cf. **2**, n° 28), 2 *halogénures* et 1 *hydrocarbure* :

Isobutylcarbinol .	131,9	2,45	129,15	0,3	76	50 : 4,4	[362]
Chloréthanol . .	128,6	0,85	130,2	0,75	67	40 : — 0,1	[363]
Méthylglycol .	124,5	4,95	122,5	2,0	43	—	[364]
Éthylglycol . . .	135,3	5,85	128,9	0,55	82	—	[365]
Carbon. d'éthyle .	126,5	2,95	126,45	0,05	6	30 : 1,0	[366]
Perchloréthylène .	121,1	8,35	119,8	1,3	16,5	—	[367]
Iodure butyle .	130,4	0,95	128,0	1,45	44	—	[368]
Octane norm . .	125,75	3,7	121,0	4,75	35	50 : 2,8	[369]

Cas de zéotropies. — Butanol-1 (117,8 ; Δ 11,65), z. f. p. [53 : 5,0] ; M. P. carbinol (119,8 ; Δ 9,65), z. m. p. [50 : 4,0]. — Acét. B (126,0 ; Δ 3,45), q.-az. p. [49 : 0,5] ; prop. P (123,0 ; Δ 6.45) [50 : 0,5] et isoval. E (134,7 ; Δ 5,25), z. m. p. ; form. i. A. (123,8 ; Δ 5,65), z. t. l. n. [5 : 0,0]. — Chloracét. E (143,55 ; Δ 14,1), z. t. l. p. — Br. i. A (120,65 ; Δ 8,8), z. f. p. [10 : 0,3] ; br. éthylène (131,65 ; Δ 2.2), z. f. p. [48 : 0,7] (ceci corrige **2**, n° 27) ; chlorbenzène (131,75 ; Δ 2,3), z. l. n. ; iod. i. A (149,65 ; Δ 18,2), z l. p. [95 : 0,2], bromoforme (149,5 ; Δ 20,05), z. m. n. [10 : — 3,0]. — Toluène (110,75 ; Δ 18,7), z. l. p. [5 : 0,0] ; éthylbenzène (136,15 ; Δ 6,7), z. f. p. [90 : — 0,1] ; métaxylène (139,2 ; Δ 9,75), z. m. p. [57 : 0,6]. — Pyridine (115,4 ; Δ 14,05), z. t. l. p. [50 : — 0,5].

Maléate de méthyle (204,05).

Avec 1 *alcool* (cf. **20**, n^{os} 21 et 23), 2 *esters*, 2 *hydrocarbures*, 1 *nitrodérivé*, 1 *oxyde-phénol* et 2 *phénols* (cf. **19**, n° 59) :

Bornéol	215,0	10,95	202,95	1,1	78	ξ_c 62,5	[370]
Isoval. isoamyle .	192,7	11,35	190,65	2,05	25	53 : 2,9	[371]
Benzoate méth. .	199,4	4,65	198,95	0,45	25	48 : 0,8	[372]
Triéthylbenzène s.	215,5	11,45	< 202,8	> 1,25	> 72	—	[373]
Naphtalène. . .	218,0	13,95	203,7	0,35	87	ξ_c 22	[374]
Nitrobenzène . .	210,75	6,7	203,9	0,15	93	90 : — 0,1	[375]
Gaïacol	205,05	1,0	205,15	— 0,1	20	F	[376]
Orthocrésol. . .	191,1	12,95	204,65	— 0,6	78	F	[377]
Métacrésol . . .	202,2	1,85	208,75	— 4,7	55	20 : — 2,0	[378]

Avec 1 *amide* (cf. **20**, n° 29) et 1 *cétone* (cf. **19**, n° 50). Enfin, encore d'autres azéotropes de ce maléate et de nombreux azéotropes du **maléate E** sont consignés au mémoire **18**.

Cas de zéotropies. — Phénylcarbinol (205,25), réact. — Propanamide (222,2 ; Δ 18,15), z. f. p. — Benz. E (212,5 ; Δ 8,45), z. f. p. ; fum. M (193,25 ; Δ 10,8), succin. M (195,5 ; Δ 8,55) et malon. E (199,35 ; Δ 4,7), z. l. p. [50 : 0,0] ; acét. phényle (195,7 ; Δ 8,35), z. idéale. — β M. naphtalène (241,15 ; Δ 37,1), z. m. p. — Phénol (182,2 ; Δ 21,85), z. f. n ; orthoxylénol as. (226,8 ; Δ 22,75), z. m. n. — Orthonitrophénol (217,2 ; Δ 13,15), z. idéale. — Carbamate d'E (185,25 : Δ 18,8), z. f. p.

Métabromotoluène (184,3).

Avec 3 *acides*, 2 *acides halogénés*, 3 *alcools*, 2 *amides*, 1 *cétone-ester*, 1 *ester* (cf. ci-avant au n° 282 et ci-après n° 503), 2 *phénols* et le *carbamate d'éthyle* :

Butanoïque . .	164,0	20,3	163,62	0,38	20,5	22 : 0,4	[379]
M.-3 butanoïque-1	176,5	7,8	172,5	4,0	55	50 : 0,5	[380]
Pentanoïque . .	186,35	2,05	178,55	5,75	74,5	75 : 0,4	[381]
Chloréthanoïque .	189,35	5,05	174,0	10,3	70	F	[382]
Bromoéthanoïque.	205,1	20,8	181,2	3,1	—	F	[383]
Ethanediol . .	197,4	13,1	168,3	16,0	77	Hétéroaz.	[384]
Octanol-2 . . .	180,4	3,9	178,9	1,5	43	40 : 2,2	[385]
Octanol-1 . . .	195,2	10,9	184,05	0,25	91	15 : 1,3	[386]
Ethanamide . .	221,15	36,85	177,05	7,25	89,0	ξ 170	[387]
Propanamide . .	222,2	37,9	180,4	3,9	—	F	[388]
Acétylacét. d'E. .	180,4	3,9	176,5	3,9	45	F	[389]
Malonate de M. .	181,4	2,9	176,0	5,4	38	—	[390]
Phénol	182,2	2,1	175,7	6,5	57	—	[391]
Orthocrésol . .	191,1	6,8	183,05	1,25	78	F	[392]
Carbamate éthyle.	185,25	0,95	171,9	12,4	69,5	ξ_c 35	[393]

Avec 2 *amines* (cf. **16**, nos 170 et 171) et 1 *nitrile* (cf. **19**, n° 64).

Cas de zéotropies. — Propanoïque (141,3 ; Δ 43,0) et heptanoïque (221,3 Δ 37,0), z. m. p. — Cyclohexanol (160,8 ; Δ 23,5), z. t. f. p. [80 : 1,5]. — Méthylaniline (196,25 ; Δ 11,95) et orthotoluidine (200.35 ; Δ 16,05), z. f. p. ; diméthylaniline (194,15 ; Δ 9.85), z. m. n. — M.-*n*-hexylcétone (172,85 ; Δ 11,45), z. idéale. — Oxal. M. (164,45 ; Δ 19,85), q.-az. p. ; diacét. éthylidène (168,5 ; Δ 15,8), z. f. p. — α-Terpinène (173,4 ; Δ 10,9) et dipentène (177,7 ; Δ 6,6), z. t. l. p. — Cinéol (176,35 ; Δ 7,95), z. l. p

Métaxylène (139,2).

Avec 4 *acides* (cf. 1, n° 144), 1 *acide halogéné*, 3 *alcools*, 2 *alcools-esters*, 3 *alcools-oxydes*, 1 *amide* et 1 *ester halogéné* :

Méthanoïque . .	100,75	38,45	94,2	6,55	30	Hétéroaz.	[394]
Éthanoïque . .	118,1	21,1	115,35	2,75	27,5	50 : 1,9	[395]
M-2 propanoïque .	154,6	15,4	136,9	2,3	85	—	[396]
Butanoïque . .	164,0	24,8	138,5	0,7	94	57 : — 0,4	[397]
Chloréthanoïque .	189,35	50,15	139,05	0,15	93	F	[398]
Propanol-1 . . .	97,2	42,0	97,08	0,12	6	48 : 3,4	[399]
Isobutanol . . .	108,0	31,2	107,78	0,22	14,5	50 : 4,5	[400]
Butanol-1 . . .	117,8	21,4	116,5	1,3	28,5	52 : 3,1	[401]
Lactate méthyle .	143,8	4,6	131,2	8,0	57,5	75 : 6,0	[402]
Lactate d'éthyle .	54,1	14,9	137,4	1,8	80,5	78 : 3,1	[403]
Méthylglycol . .	124,5	14,7	119,5	5,0	42	50 : 2,7	[404]
Éthylglycol . .	135,3	3,9	128,85	6,45	49	50 : 1,6	[405]
Propylglycol . .	151,35	12,15	136,95	2,25	74,5	50 : 2,0	[406]
Éthanamide . .	221,15	81,95	138,4	0,8	90	ξ 79	[407]
Chloracét éthyle .	143,55	4,35	137,45	1,75	68	75 : 1,6	[408]

Avec 1 *ester-oxyde* (cf. ci-après, n° 645)

Cas de zéotropies. — M-3 butanoïque-1 (176,5 ; Δ 37,3), z. t. f. p. [19 : 0,1] ; pentanoïque (186,35 ; Δ 47,15), z. m. p. — Glycérol (290,5 ; Δ 151.3), q.-az. p. — Propanamide (222,2 ; Δ 83,0), q.-az. p. — Aniline (184,35 ; Δ 45,9), z. m. p. [50 : 4,2]. — Isopropylidène-acétone (129,45 ; Δ 9,75), z. m. p. ; E. P. cétone (123,3 ; Δ 15.9), z. l. p. [80 : 0,2]. — Diacét. éthylidène (168,5 ; Δ 29,3), z. f. p. ; carb. E (126,5 ; Δ 12,7), z. m. p. ; acét. B (126,0 ; Δ 13,2), isobut. P (134,0 ; Δ 5,2), isoval. E (134,7 ; Δ 4,5), but. P (143,7 ; Δ 4,5) [6 : — 0,2], val. n. E (145,45 ; Δ 6,25) et nitrate i. A (149,75 ; Δ 10,55), z. l. p. ; acét. i. A (142,1 ; Δ 2,9) [67 : 0,0] et isobut. i. B (148,6 ; Δ 9,4), z. à peu près idéale. — Acét. E. glycol (156,8 ; Δ 17,6), z. m. p. [50 : 0,8]. — Br. éthylène (131,65 ; Δ 7,55), z. l. p. [17 : 0,7] ; chlorbenzène (131,75 ; Δ 7,45) [10 : 0,0] et bromobenzène (156,1 ; Δ 16,9), z. idéale [50 : 0,0] ; bromoforme (149,5 ; Δ 10,3). z. l. n. [50 : — 1,0] ; tétrachloréthane s. (146,2 ; Δ 7,0), z. m. n. [78 : — 2,1]. — Orthoform. E (145,7 ; Δ 6,55), z. m. p. [77 : 0,4] ; anisol (153,85 ; Δ 14,6), z. l p. [37 : 1,0]. — Nitrométhane (101,2 ; Δ 37,0), z. f. p. — Chloropicrine (111,9 ; Δ 27,3), z. idéale. — Phénol (182,2 ; Δ 43,0), z. m. p. — Carbam. E (185,25 ; Δ 46,05), z. f. p.

Méthyléthylcétone (79,6).

Avec 3 *alcools*, 2 *esters*, 1 *halogénure* (cf. **1**, n° 1012 ; **19**, n° 51), 5 *hydrocarbures* (cf. **1**, n° 1101) :

Éthanol	78,3	1,3	75,7	2,6	54	50 : 5,5	[409]
Propanol-2	82,4	2,8	77,9	1,7	68	68 : 5,9	[410]
Triméthylcarbinol	82,4	2,85	78,7	0,9	69	F	[411]
Acétate d'éthyle	77,15	2,45	77,0	0,15	18	18 : 0,2	[412]
Nitrite butyle	78,2	1,4	76,7	1,5	30	30 : 1,6	[413]
Chlor. de butyle	78,5	1,1	77,0	1,5	38	30 : 1,0	[414]
Diisopropyle	58,0	21,6	56,0	2,0	15	90 : 3,0	[415]
Hexane normal	68,8	10,8	64,3	4,5	29,5	50 : 4,9	[416]
Cyclohexane	80,75	1,15	71,8	7,8	40	65 : 1,6	[417]
Heptane normal	98,4	18,8	77.0	2,6	75	75 : 4,2	[418]
M. cyclohexane	101,15	21,55	77,7	1,9	80	70 : 1,3	[419]

Les données de [413] ne sont pas très sûres ; il semble qu'il y ait une lente réaction.

Cas de zéotropies. — Méthanoïque (100,75 ; Δ 21,15), z. m. n. ; éthanoïque (118,1 ; Δ 38,5), z. l. n. — Méthanol (64,65 ; Δ 14,95), q.-az. p. [90 : 1,5] ; propanol-1 (97,2 ; Δ 17,6), z. m. p. [50 : 5,8] ; isobutanol (108,0 ; Δ 28,4), z. l. p. [90 : 2,5]. — Butanal (75,2 ; Δ 4,2), z. f. p. ; isobutanal (63,5 ; Δ 16,1), z. l. p. — Propylamine (49,7 ; Δ 29,9), diéthylamine (55,9 ; Δ 23,7) et dipropylamine (109,2 ; Δ 29,6), z. m. p. — Form. P (80,85 ; Δ 1,25), q.-az. p. ; nitrite i. B (67,1 ; Δ 12,5), z. m. p. ; carb. M (90,25 ; Δ 10,75), z. l. p. ; nitrate E (87,7 ; Δ 8,1), z. t. l. p. [67 : — 0,2] ; acét. M (56,95 ; Δ 22,65), z. à peu près idéale. — Br. B. 3re (73,25 ; Δ 6,35) [22 : 0,8] et trichloréthylène (86,9 ; Δ 7,3) [46 : — 3,1 ; 65 : — 2,5 ; 15 : — 3,0 ; 30 : — 3,3], q.-az. p. (cas remarquable) ; br. P (71,0 ; Δ 8,6), z. t. f. p. ; iod. P (89,45 ; Δ 9,85), z. f. p. ; br. i. P (59,4 ; Δ 20,2) [50 : 0,9], chl. i. B. (68,85 ; Δ 10,75) et br. i. B (91,4 ; Δ 11,8), z. m. p. ; chl. éthylène (83,45 ; Δ 3,85), z. m. n. [80 : — 1,2] ; chloroforme (61,2 ; Δ 18,4), q.-az. n. [30 : — 10,5]. — Toluène (110,75 ; Δ 31,15), z. à peu près idéale [90 : 0,4]. — Thiofène (84,7 ; Δ 5,1), z. idéale.

Méthylisobutylcétone (116,05).

Avec 1 *alcool* (cf. **19**, n° 17), 1 *alcool-oxyde*, 1 *ester*, 1 *halogénure* (cf. **19**, n° 52), 3 *hydrocarbures* et la *pyridine* :

Diéthylcarbinol	116,0	0,05	< 115,0	> 1,0	< 65	—	[420]
Méthylglycol	124,5	8,45	114,2	1,85	75	—	[421]
Isovalér. méthyle	116,5	0,40	115,6	0,45	55	—	[422]
Br. d isoamyle	120,65	4,6	115,6	0,45	70	—	[423]
M. cyclohexane	101,15	14,9	< 100,1	1,05	< 20	30 : 1,2	[424]
Toluène	110,75	5,3	110,7	0,05	3	10 : 0,0	[425]
Octane normal	125,7	9,7	113,4	2,65	65	90 : 2,5	[426]
Pyridine	115,4	0,65	114,9	0,5	40	40 : — 0,4	[427]

Cas de zéotropies. — Propanoïque (141,3 ; Δ 25,25), z. l. n. — Isobutylcarbinol (131,9 ; Δ 15,85), z. l. p. — Chlor-1 propanol-2 (127,0 ; Δ 10,95) et chloréthanol (128,6 ; Δ 12,55) [40 : — 0,3], z. l. n. — Isobut. E (110,1 ; Δ 5,95) et but. E (121,5 ; Δ 6,45), z. l. p. — Br. B (101,5 ; Δ 14,55), z. m. p. ; dichlorbromométhane (90,1 ; Δ 25,95), z. f. n. — Cyclohexane (80,75 ; Δ 36,3), z. m. p. ; E. benzène (136,15 ; Δ 20,1), z. idéale.

β Méthylnaphtalène (241,15).

Avec 4 *acides*, 1 *acide-cétone*, 1 *alcool* (cf. **19**, n° 21), 2 *amides*, 1 *amine-oxyde*, 1 *ester*, 2 *phénols* et la *quinoléine* :

Octanoïque. . .	237,5	3,65	235,0	2,5	52	—	[428]
Acide benzoïque .	250,8	9,65	237,25	3,9	75	F	[429]
Nonanoïque .	254,0	12,85	240,2	0,95	90	—	[430]
Phényléthanoïque.	266,5	25,35	239,95	1,2	88	—	[431]
Acide lévulique .	*252	> 11	234,55	6,6	71	—	[432]
Éthanediol . . .	197,4	43,75	189,1	8,3	42,8	Hétéroaz	[433]
Éthanamide . .	221,15	20,0	208,25	12,9	60	ξ 171	[434]
Propanamide . .	222,2	18,95	213,0	9,2	50	F	[435]
Paraphénétidine .	249,9	8,75	240,85	0,3	85	—	[436]
Benz. d'isobutyle .	241,9	0,75	240,8	0,35	60	—	[437]
Pyrocatéchol . .	245,9	4,75	233,25	7,9	63	F	[438]
Résorcinol . . .	281,4	40,25	240,05	1,1	89,5	F	[439]
Quinoléine . . .	237,3	3,85	237,25	0,05	7	—	[440]

Cas de zéotropies. — Hexanoïque (205,15 ; Δ 36,0), z. f. p. ; décanoïque (268,8 ; Δ 27,5), z. m. p. — α-Terpinéol (218,85 ; Δ 22,3), z. t. l. p. — Aminoéthanol (170.8 ; Δ 70.35), z. m. p. — Triglycol (288,7 ; Δ 44,1), z. t. f. p. ; méthyldiglycol (192,95 ; Δ 48,2), z. m. p. — Phénylacroléine (253,7 ; Δ 12,55), z. l. p. — Xylidine as. o. (225,5 ; Δ 15,65), z. m p. ; aniline (184.35 ; Δ 56,8), z. l. p. ; diéthylaniline (217,05 ; Δ 24,1), z. idéale. — Orthophénétidine (232,5 ; Δ 8,65), z. m. p. — Paraméthylacétophénone (226,35 ; Δ 14,8), z. l. p. ; carvone (231,0 ; Δ 10,15), z. idéale. — Maléate E (223,3 ; Δ 17,85), z. m. p. ; acét. benzyle (215,0 ; Δ 16,15), succin. E (217,25 ; Δ 23.9), fum. E (217,75 ; Δ 12,4), benz. P (230,85 ; Δ 10,3) et benz. B (249.0 ; Δ 7,85), z. l. p. ; cinn. M. (261,9 ; Δ 20,75), z. t. l. p. — Salicyl. E (233,8 ; Δ 7,35), z. m. p. — α-Chlornaphtalène (262.7 ; Δ 21,55), z. idéale. — Paranitrotoluène (238,9 ; Δ 2,25), q -az. p. — Parachlornitrobenzène (239,1 ; Δ 2,05), z m n. — Safrol (245.9 ; Δ 5,25) et anéthol (235,7 ; Δ 5,45), z. m. p. ; isosafrol (252.0 ; Δ 11,85), z l p. — Eugénol (254,8 ; Δ 13,65), z. m. p. — Thymol (232,9 ; Δ 8,25), z. m. p. ; paracrésol (201,7 ; Δ 39,45) et métacrésol (202,2 ; Δ 38,95), z. l. p. ; α-naphtol (288,0 ; Δ 46,85), z. idéale. — Carbamate E (185,25 ; Δ 55,9), z. m. p.

Méthyl-3 butanoïque-1 (acide isovalérique) (176,5).

Avec 1 *cétone-ester*, 1 *ester* (cf. **20**, n° 35), 11 *halogénures* (cf. ci-av. n° 380), 10 *hydrocarbures* (cf. **1**, n° 182) et 4 *oxydes* :

Acétylacét. d'E.	180,4	3,9	< 176,1	0,4	77	75 : 2,0	[441]
Malonate de M.	181,4	4,9	< 180,5	> 0,9	> 55	80 : 2,0	[442]
Bromoforme	149,5	27,0	148,7	0,8	4	—	[443]
Bromobenzène	156,1	20,4	154,75	1,35	8	10 : 0,2	[444]
Orthochlortoluène	159,2	17,3	157,5	1,7	12	10 : 0,3	[445]
Pentachloréthane	162,0	14,5	160,25	1,75	9	9 : — 0,7	[446]
Parachlortoluène	162,4	14,1	160,0	2,4	15	15 : 0,4	[447]
Brom. de triméthylène	166,9	9,6	163,35	3,55	15,5	—	[448]
Paradichlorbenzène	174,4	2,1	168,85	5,55	28	ξ_c 40	[449]
Chl. de benzyle	179,3	2,8	171,2	5,3	38	50 : 1,6	[450]
Orthodichlorbenz.	179,5	3,0	171,2	5,3	42	—	[451]
Orthobromotoluène	181,5	5,0	172,1	4,4	39,5	50 : 0,5	[452]
Perchloréthane	184,8	8,3	172,6	3,9	37	ξ_c 104	[453]
Orthoxylène	144,3	32,2	143,8	0,5	5	25 : 0,2	[454]
Isopropylbenzène	152,8	23,7	152,0	0,8	12	50 : 0,2	[455]
α-Pinène	155,8	20,7	154,2	1,6	11	18 : 1,0	[456]
Camphène	159,6	16,9	156,5	3,1	17	F	[457]
Diisoamyle	160,1	16,3	158,0	2,1	20	20 : 1,2	[458]
β-Pinène	163,8	12,7	160,5	3,3	22	25 : 1,2	[459]
Mésitylène	164,6	11,9	162,5	2,1	19	20 : 0,2	[460]
Paracymène	176,7	0,2	170,8	5,7	38	50 : 0,3	[461]
Indène	182,6	6,1	173,0	3,5	60	—	[462]
Butylbenzène	183,1	6,6	173,0	3,5	50	50 : 0,2	[463]
Phénétol	170,45	6,05	168,5	1,95	23	20 : 0,2	[464]
Ox. d'isoamyle	173,2	3,3	169,0	4,2	35	35 : 0,3	[465]
Cinéol	176,35	0,15	175,0	1,35	42,5	50 : — 2,6	[466]
Ox. d'amyle *n.*	187,5	11,0	< 175,0	> 1,5	< 70	70 : 0,3	[467]

Avec un *ester-oxyde* (cf. ci-avant, n° 7).

Cas de zéotropies. — Cyclohexanone (155,75 ; Δ 20,75), z. l. p. ; diisobutylcét. (168,0 ; Δ 8,5) et M.-n.-hexylcét. (172,85 ; Δ 3,65), z. à peu près idéale. — Fum. M (193,25 ; Δ 16,75), z. m. p. ; diacét. d'éthylidène (168,5 ; Δ 8,0) et d'éthylène (186,3 ; Δ 9,8), z. l. p. ; isoval. i. B (171,2 ; Δ 5,9), z. t. l. p. [10 : 0,0] ; isoval. i. A (192,7 ; Δ 16,2), z. idéale [90 : 0,0]. — Bromacét. E (158,8 ; Δ 17,7), z. m. p. — Acét. E. glycol (156,8 ; Δ 19,7), z. l. n. [90 : 0,3]. Perchloréthylène (121,1 ; Δ 55,4), iod. B (130,4 ; Δ 46,1), br. éthylène (131,65 ; Δ 44,85) [10 : 0,2], chlorbenzène (131,75 ; Δ 44,75) et chl. benzylidène (205,2 ; Δ 28,7) [91 : 0,0], z. f. p. ; br. i. A (120,65 ; Δ 55,85) [10 : 0,3] et tétrachloréthane s. (146,2 ; Δ 30,3) [10 : — 1,0], z. m. p. — Xylènes *p.* (138,45 ; Δ 38,05) et *m.* (139,2 ; Δ 37,3) [20 : 0,1] et triéthylbenzène s. (215,5 ; Δ 39,0), z. t. f. p. ; octane n. (125,75 ; Δ 50,75), E. benzène (136,15 ; Δ 40,35) et naphtalène (218,0 ; Δ 41,5), z. f. p. ; toluène (110,75 ; Δ 65,75), z. m. p. — Anisol (153,85 ; Δ 22,65), q.-az. p. ; ox. B (142,4 ; Δ 34,1), z. f. p. — Phénol (182,2 ; Δ 5,7), z. m. p.

Monoacétate du glycol (190,9).

Avec 2 *alcools* (cf. **19**, n° 16), 1 *amide*, 3 *esters*, 1 *hydrocarbure*, 2 *oxydes* et 3 *phénols* (cf. **19**, n° 31) :

Octanol-2 . . .	180,4	10,5	<	180,3	>	0,1	—	—	[468]
Octanol-1 . . .	195,2	4,3		189,5		1,4	71	70 : 2,5	[469]
Ethanamide . .	221,15	30,25		190,7		0,2	95	—	[470]
But. d'isoamyle .	181,05	9,85		180,2		0,85	21	—	[471]
Isoval. isoamyle .	192,7	1,8		187,0		3,9	57	—	[472]
Fumar. méthyle .	193,25	2,35	<	189,0	>	1,9	< 65	F	[473]
Butylbenzène . .	183,1	7,8	<	181,5	>	1,6	—	—	[474]
Oxyde isoamyle .	173,2	17,7		170,2		3,0	28	50 : 3,0	[475]
Cinéol	176,35	14,55		174,1		2,25	22	50 : 1,2	[476]
Phénol	182,2	8,7		197,5	—	6,6	65	F	[477]
Paracrésol . . .	201,7	10,8		206,0	—	4,3	33	F	[478]
Métacrésol . . .	202,2	11,3		206,5	—	4,3	31	25 : — 3,5	[479]

Cas de zéotropies. — Phénylcarbinol (205,25 ; Δ 14,35), z. m. n. [50 : 2,4] ; menthol (216,3 ; Δ 25,4) et benzylcarbinol (219,4 ; Δ 28,5), z. t. l. n. — B. glycol (171,15 ; Δ 19,75), z. m. p. [48 : 4,6]. — Citronellal (208,0 ; Δ 17,1), q.-az. p. — Furfural (161,45 ; Δ 29,45), z. l. p. — M-phénylcét. (202,0 ; Δ 11,1), z. m. p. [49 : 0,7]. — Benz. M (199,4 ; Δ 8,5) et octoate E (208,35 ; Δ 17,45), z. f. p. ; fum. E (217,85 ; Δ 26,95) et benz. E (212,5 ; Δ 21,6), z. l. p. ; oxal. E (185,65 ; Δ 5,25), z. idéale [53 : — 0,3]. — Paradichlorbenzène (174,4 ; Δ 16,5), z. f. p. — Naphtalène (218,0 ; Δ 27,1), z. m. p. — Nitrobenzène (210,75 ; Δ 19,85), z. l. p. [50 : 0,4]. — Dichloréther s. (178,65 ; Δ 12,25), z. l. n. [50 : 0,8]. — Gaïacol (205,05 ; Δ 14,15), z. m. n.

Nitrate d'éthyle (87,7).

Avec 3 *alcools* (cf. **8**, n^{os} 36 à 39, 41, (et **9**, n° 17 ; ci-av., n^{os} 23 et 122), 5 *halogénures* (cf. **8**, n° 35 ; **14**), 1 *hydrocarbure* (cf. **20**, n° 3), 1 *nitrodérivé* et 1 *oxyde* (cf. **19**, au n° 58) :

Triméthylcarbinol	82,45	5,25		78,1		4,35	45	F	[480]
Butanol-2 . . .	99,5	11,8		84,8		2,9	78	90 : 3,6	[481]
Di M. E. carbinol	102,35	14,65	<	87,0	>	0,7	< 95	95 : 1,8	[482]
Chlorure butyle .	78,5	9,2	<	78,0	>	0,5	< 20	20 : 2,8	[483]
Iodure isopropyle	89,45	1,75		83,2		4,5	52	—	[484]
Trichloréthylène .	86,9	0,8		83,5		3,4	38	42 : 1,1	[485]
Dichlorbromométhane	90,1	2,4		86,85		0,85	65	22 : — 0,2	[486]
Chlorure isoamyle	99,4	11,7		87,55		0,15	92	90 : 1,8	[487]
Heptane normal .	98,4	10,7		82,8		4,9	63	72 : 3,5	[488]
Nitrométhane . .	101,2	13,5		87,68		0,02	98,8	86 : 0,5	[489]
Oxyde propyle .	90,1	2,4	<	87,0	>	0,7	> 65	—	[490]

Cas de zéotropies. — Méthanoïque (118,1 ; Δ 30,4), z. t. f. p. — M. P. carbinol (119,8 ; Δ 32,1), z. m. p. — Isovaléraldéhyde (92,1 ; Δ 4,4 ; z. m. n. — M. E. cétone (79,6 ; Δ 8,1), z. t. l. n. [33 : — 0,2]. — Carbon. M (90,25 ; Δ 2,55), q.-az. p. — Br. B 3re (73,25 ; Δ 14,45), z. t. f. p. ; br. B (101,5 ; Δ 13,8), z. f. p. ; chl. i. B (68,85 ; Δ 18,85), br. P (71,0 ; Δ 16,7) et chl. éthylène (83,45 ; Δ 4,25), z. m. p. — Cyclopentane (49,3 ; Δ 38,4), z. f. p. ; toluène (110,75 ; Δ 23,05), z. m. p. — Dioxane (101,35 ; Δ 13,65), z. t. l. p. [10 : — 0,25]. — CS_2 (46,25 ; Δ 41,45), q.-az. p. [10 : 3,0]. — Cf. Note **20**.

Orthophénylène-diamine (258,6).

Avec 4 *hydrocarbures* et 3 *oxydes :*

α-Méthylnaphtalène	244,6	14,0	< 243,0	> 1,6	< 17	F	[491]
Diphényle . . .	256,1	2,5	249,7	6,4	37	F	[492]
Diphénylméthane.	265,4	6,8	254,0	4,6	70	F	[493]
Acénaphtène . .	277,9	19,3	< 258,0	> 0,6	—	F	[494]
Isosafrol . . .	252,0	6,6	249,2	2.8	30	F	[495]
Ox. M. et eugényle.	254,7	3,9	250,5	4,2	38	F	[496]
Ox. de phényle .	259,0	0,4	251,2	7,4	46	ξ_c 87	[497]

Cas de zéotropies. — Phénylpropanol-1 (235,6 ; Δ 23,0), z. f. p. ; éthanediol (197,4 ; Δ 61,2), z. m. p. ; benzylcarbinol (219,4 ; Δ 39,2), z. l. p. ; menthol (216,3 ; Δ 42,3), z. t. l. p. — Éthanamide (221,15 ; Δ 37,55), z. f. p. — Dibenzyle (284,5 ; Δ 25,9), q -az. p. — Paranitrotoluène (238,9 ; Δ 19,7), z. m. p. — Anéthol (235,7 ; Δ 22,9). safrol (235,9 ; Δ 22.7) et ox. M. et eugényle (270,5 ; Δ 11,9), z. f. p. — Eugénol (254,8 ; Δ 3,8), z. f. p. — α-naphtol (288,0 ; Δ 29,4), z. l. n.

Oxalate d'éthyle (185,65).

Dans plusieurs de nos travaux antérieurs, nous avons fait connaître de nombreux azéotropes de ce corps. Ci-après quelques nouveaux.

Avec 2 *alcools* (cf. **17**, n° 25), 2 *esters*, 3 *halogénures* et 4 *oxydes :*

Heptanol-1 . . .	176,15	9,5	175,5	0,65	—	—	[498]
Octanol-2 . . .	180,4	5 25	178,75	1,65	33	33 : 3,5	[499]
Isovalér. butyle .	177,6	8,05	176,3	1,3	25	30 : 1,8	[500]
Isoval. isoamyle .	192,7	7,05	184,1	1,55	69	76 : 1,6	[501]
Orthobromotoluèn	181.5	4,15	177,4	4,1	38	50 : 0,7	[.02]
Metabromotoluene	184,3	1,35	179,0	5,3	46	50 : 0,8	[503]
Parabromotoluène	185,0	0,65	< 180,2	> 4,8	< 49	F	[504]
Oxyde d'isoamyle.	173,2	12,45	170,15	3,05	29	50 : 3,8	[505]
Cinéol	176,35	9,3	173,5	2,85	28	12 : 1,6	[506]
Ox. d'E. et benzyle	185,0	0,65	< 181,8	> 3,2	< 50	—	[507]
Oxyde amyle *n.* .	187,5	1,85	177,7	7,95	54	50 : 3,9	[508]

Pour des acides, voir **19**, n° 3 et **26**, n° 35. Voir aussi **17**, n° 5.

Cas de zéotropies. — Méthyl-5 pentanoïque (199,7 ; Δ 14,05), z. f. p. [90 : 1,2]. — Monoacét. glycol (190,9 ; Δ 5,25), z. idéale [47 : — 0,3]. — Propanamide (222,2 ; Δ 36,55), z. f. p. (cf. **6**, n° 54). — Acétylacét. E (180,4 ; Δ 5,25), z. m. p. [52 : — 0,5]. — Isoval. i. B (171,2 ; Δ 14,45), q.-az. p. [50 : 2,0] ; malon. M (181,4 ; Δ 4,25) et fum. M (193,25 ; Δ 7,6), z. m. p. ; succin. M (195,5 : Δ 9,85), z. l. p. ; acét. phényle (195,7 ; Δ 10,05), z. idéale [50 : — 1,1]. — Parachlortoluène (162,4 ; Δ 23,25) [10 : — 0,1] et br. triméthylène (166,9 ; Δ 18,75), z. f. p ; bromobenzène (156,1 ; Δ 29,55) [40 : — 0,4] et orthochlortoluène (159,2 ; Δ 26,45) [50 : 0,7], z. l. p. ; pentachloréthane (162,0 ; Δ 23,65), z. idéale [50 : 4,7]. — Phénétol (170,45 ; Δ 15,2), z. f. p. [20 : 1,8] ; ox. M et benzyle (167,8 ; Δ 17,85), z. m. p. ; anisol (153,85 ; Δ 31,8), z. l. p. — Dichloréther s. (178,65 ; Δ 7,0), z. t. l. n. [50 : — 0,9]. — Cf. Note **20**.

Oxyde d'éthyle dichloré, voir Dichloréther.

Oxyde de mésityle, voir Isopropylidène-acétone.

Pentanoïque (acide valérique n.) (186,35).

Avec 1 *acide halogéné* (cf. **1**, n° 5), 1 *aldéhyde*, 2 *esters* (cf. **19**, n° 3), 8 *halogénures* (cf. **16**, n^{os} 187, 195, et ci-av., n° 381), 5 *hydrocarbures* et 2 *oxydes* (cf. **16**, n° 139) :

Chloréthanoïque .	189,35	3,0	186,33	0,02	97	F	[509]
Benzaldéhyde . .	189,2	7,15	178,5	0,7	—	15 : 1,0	[510]
Malon.-méthyle	181,4	4,95	< 180,5	> 0,9	> 15	10 : 1,3	[511]
Diacét. du glycol	186,3	0,05	< 185,6	> 0,7	> 38	—	[512]
Orthochlortoluène	159,2	27,15	158,5	0,7	5	10 : 0,2	[513]
Pentachloréthane.	162,0	24,35	161,5	0,5	2,8	10 : — 0,8	[514]
Parachlortoluène .	162,4	23,95	161,2	1,2	6	—	[515]
Br. triméthylène .	166,9	19,45	166,0	0,9	8	—	[516]
Chl. de benzyle .	179,3	7,05	175,0	4,3	25	25 : 1,0	[517]
Orthodichlorbenzène	179,5	6,85	175,8	3,7	22	—	[518]
Orthobromotoluène	181,5	4,85	176,8	4,7	23	25 : 0,3	[519]
Iodobenzène .	188,45	2,1	180,15	6,2	35	25 : 1,0	[520]
Camphène . . .	159,6	26,75	158,5	1,1	8	F	[521]
β-Pinène . . .	163,8	22,55	162 2	1,6	10	10 : 0,5	[522]
Mésitylène . . .	164,6	21,75	164,0	0,6	10	10 : 0,0	[523]
Paracymène . .	176,7	9,65	173,5	3,2	22	25 : 0,2	[524]
Dipentène . . .	177,7	8,65	173,4	4,3	27	20 : 0,3	[525]
Cinéol	176,35	10,0	176.3	0,05	3	—	[526]
Ox. d'amyle *n.* .	187,5	1,15	181,5	4,85	45	50 : 0,4	[527]

Les données [516] et [521] ne sont pas très sûres, les produits employés étant médiocres. — Au sujet des azéotropes d'acides, voir le mémoire **11**.

Cas de zéotropies. — But. i. A (181,05 ; Δ 5,3), z. m. p. ; isoval. B (177,6 ; Δ 8,75) et d'i. A (192,7 ; Δ 6,35), z. l. p. — Butoxyle (171,75 ;

▲ 15,6), z. m. p. — Iod. i. A (147,65; Δ 38,7), q.-az. p.; tétrachloréthane s. (146,2; Δ 40,15), z. m. p. — Ox. M et benzyle (167,8 : Δ 18,55) et phénétol (170,45; Δ 15,9), z. f. p.; anisol (153,85; Δ 32,5), z. m. p. — Phénol (182,2; Δ 4,15) et orthocrésol (191,1; Δ 4,75), z. m. p.; paracrésol (201,7; Δ 15,35), z. l. p.

Propanamide (propionamide) (222,2).

Avec 3 *alcools* (cf. **16**, n° 81; **26**, n^{os} 9 et 10), 4 *amines*, 5 *esters* (cf. **16**, n° 85; **20**, n^{os} 28 et 29; **26**, n^{os} 25 et 26), 4 *halogénures* (cf. **19**, n° 48; et ci-avant, n° 388), 7 *hydrocarbures* (cf. ci-avant, n° 435), 3 *nitrodérivés*, 1 *nitrohalogénure* et 1 *oxyde* :

Bornéol	215,0	7,2	209,2	5,8	22	F	[528]
α-Terpinéol . .	218,85	3,35	209,6	9,25	25	ξ_c 36,2	[529]
Géraniol. . . .	229.6	7,4	217,0	5,2	54	ξ_c 55	[530]
Diméthylaniline .	194,15	28,05	190,5	3,65	15,5	F	[531]
Orthotoluidine .	200,35	21,85	200,25	0,1	2,5	F	[532]
Diméthyltoluid. *p.*	210,2	12,0	199,0	11,2	20	F	[533]
Diéthylaniline. .	217,05	5,15	203,15	13,9	23	F	[534]
Nonoate méth. . .	213,8	8,4	204,0	9,8	18	F	[535]
Phénylacét. E . .	228,75	6,55	213,5	8,7	—	F	[536]
Benzoate de P.	230,85	8,65	212,0	10,2	—	F	[537]
Benz. d'isobutyle .	241,9	19,7	215,5	6,7	60	F	[538]
Benz. isoamyle .	262,0	39,8	219,0	3,2	67	F	[539]
Paradichlorbenz. .	174,4	47,8	172,55	1,85	8	F	[540]
Orthobromotoluène	181,5	40,7	178,2	3,3	—	F	[541]
Paradibromobenz .	220,25	1,95	204,9	15,35	22	F	[542]
α-Chlornaphtalène	262,7	40,5	218,6	3,6	39	F	[543]
Propylbenzène. .	159,3	62,9	157,7	1,6	—	F	[544]
Camphène . . .	159,6	62,6	156,5	3,1	13,5	F	[545]
Dipentène . . .	177,7	44,5	171,8	5,9	15	F	[546]
Naphtalène . . .	218,0	4,2	204,65	13,35	31,5	F	[547]
α-M. naphtalène .	244,6	22,4	213,8	8,4	52	F	[548]
Diphénylméthane .	265,4	43,2	218,2	4,0	60	F	[549]
Acénaphtène . .	277,9	55,7	220,8	1,4	75	F	[550]
Nitrobenzène .	210,75	11,45	205,4	5,35	24	ξ_c 51	[551]
Orthonitrotoluène.	221,75	0,45	210,2	11,55	30	F	[552]
Paranitrotoluène	238,9	16,7	217,5	4,7	—	F	[553]
Parachlornitrobenzène . . .	239,1	16,9	217,5	4,7	49,8	ξ_c 66,5	[554]
Cinéol	176,35	45,85	173,8	2,55	8	ξ_c 60	[555]

Cas de zéotropies. — Acide lévulique (* 252; Δ > 31), z. f. p. — Octanol-1 (195,2; Δ 27,0) et linalool (198,6; Δ 3,6), z. f. p.; octanol-2 (180,4; Δ 41,8) et phénylpropanol-1 (235,6; Δ 13,4), z. m. p.; hexanol-1 (157,85; Δ 64,35), cyclohexanol (160,8; Δ 61,5), éthanediol (197,4; Δ 24,8) et phénylcarbinol (205,3; Δ 16,9), z. l. p.; isobutylcarbinol (131,9; Δ 90,3), z. t. l. p. — Aminoéthanol (170,8; Δ 51,4), z. m. p. — B. glycol (171,15; Δ 51,05), z. t. l. p. — Métatoluidine (203,1; Δ 19,1), z. f. p.; aniline (184,35; Δ 37,85),

z. l. p. — Prop. i. A (160,7 ; Δ 61,5), but. B (166,4 ; Δ 55,8), isoval. i. B (171,2 ; Δ 51,0), oxal. E (185,65 ; Δ 36,55), maléate M (204,05 ; Δ 18,15), cinn. M (261,9 ; Δ 39,7), cinn. E (272.0 ; Δ 49,8) et phtal. M (283,2 ; Δ 61,0), z. f. p. ; isoval. P (155,7 ; Δ 66,5), but. i. B (156,9 ; Δ 65,3) et fum. M (193,25 ; Δ 28,75), z. m. p. ; diacét. éthylidène (168,5 ; Δ 53,7), z. l. p. — Pentachloréthane (162,0 ; Δ 62,2), q.-az. p. ; iod. i. A (147,65 ; Δ 74,75), bromobenzène (156,1 ; Δ 66,1), orthochlortoluène (159,2 ; Δ 63.0) et br. triméthylène (166,9 ; Δ 55,3), z. f. p. ; br. i. A (120,65 ; Δ 101,55), perchloréthylène (121,1 ; Δ 101,1), iod. B (130,4 ; Δ 91,8) et chlorbenzène (131,75 ; Δ 90,45), z. m. p. ; tétrachloréthane s. (146,2 ; Δ 76,0), z. l. p. ; bromoforme (149,5 ; Δ 72,7), z. l. p. — Métaxylène (139,2 ; Δ 83,0), q.-az. p. ; toluène (110,75 ; Δ 111,45), z. m. p. — Gaïacol (205,05 ; Δ 17,15) et eugénol (254,8 ; Δ 32,6), z. m. p.

Propanoïque (acide propionique) (141,3).

Avec 1 *ester*, 1 *ester halogéné*, 8 *halogénures* (cf. **26**, n° 2 et ci-avant, n° 72), 6 *hydrocarbures* (cf. **1**, n° 144) et 2 *oxydes* :

Nitrate isoamyle .	149,75	8,45	138,8	2,5	59	85 : 0,3	[556]
Chloracét. éthyle	143,55	2,25	< 140,35	> 0,95	< 61	—	[557]
Iod. d'isobutyle .	120,8	20,5	119,3	1,5	7	10 : 0,6	[558]
Perchloréthylène .	121,1	20,2	119,1	2,0	8,5	50 : 1,0	[559]
Iodure butyle .	130,4	10,9	126,8	3,6	15	—	[560]
Brom. propène .	140,5	0,8	134,5	6,0	33	50 : 0,9	[561]
Tétrachloréthanes.	146,2	4,9	140,7	0,6	50	61 : — 2,4	[562]
Iodure isoamyle .	147,65	6,35	136,5	4,8	42	45 : 1,5	[563]
Bromoforme . .	149,5	8,2	138,0	3,3	37	60 : 0,4	[564]
Diiodométhane .	*181	> 39,7	140,65	0,65	73	—	[565]
Toluène	110,75	30,55	110,45	0,3	3	54 : 0,0	[566]
Paraxylène . . .	138,45	2,85	132,5	5,95	34	34 : — 0,1	[567]
Orthoxylène . .	144,3	3,0	135,4	5,9	43	40 : — 0,2	[568]
Isopropylbenzène .	152,8	11,5	139,0	2,3	65	80 : 0,1	[569]
Propylbenzène. .	159,3	18,0	139,5	1,8	75	90 : 0,1	[570]
Camphène . . .	159,6	18,3	138,0	3,3	65	F	[571]
Oxyde de butyle .	142,4	1,1	136,0	5,3	45	50 : 1,0	[572]
Anisol	153,85	12,55	141,17	0,13	87	90 : 0,7	[573]

Cas de zéotropies. — Prop. P (123,0 ; Δ 18,3), acét. B (126,0 ; Δ 15,3), acét. i. A (142,1 ; Δ 0,8) [82 : 0,3] et isoval. P (155,7 ; Δ 14,4) [90 : 0], z. idéale. — Chloracét. M (129,95 ; Δ 11,35), z. f. p. ; bromacét. E (158,8 ; Δ 17,5), z. m. p. — Br. triméthylène (166,9 ; Δ 25,6), q.-az. p. ; paradichlorbenzène (174,4 ; Δ 33,1), chl. benzyle (179,3 ; Δ 38,0), orthobromotoluène (181,5 ; Δ 40,2), z. f. p. ; chl. i. A (99,4 ; Δ 41,9) [10 : 0,4], br. B (101,5 ; Δ 39,8) [10 : 0,5], orthodichlorbenzène (179,5 ; Δ 39,2) et métabromotoluène (184,3 ; Δ 43,0), z. m. p. — Paracymène (176,7 ; Δ 35,4), dipentène (177,7 ; Δ 36,4) et B. benzène (183,1 ; Δ 41,8), z. f. p. ; cyclohexane (80,75 ; Δ 60,55), indène (182,6 ; Δ 41,3), z. m. p. ; benzène (80,15 ; Δ 61,15), z. l. p. — Chloropicrine (111,9 ; Δ 29,4), z. m. p. — Ox. M et

benzyle (167,8 ; Δ 26,25) et ox. i. A (173,2 ; Δ 31,9), z. f. p. ; phénétol (170,45 ; Δ 29,15), z. m. p. ; cinéol (176,35 ; Δ 35,05), z. l. p. — Ox. P (90,1 ; Δ 51,2), z. t. l. p. ; dioxane (101,35 ; Δ 40,0), z. f. n. [87 : 0,4].

Propénol, voir Alcool allylique.

Pyrrole (130,0).

Avec 1 *ester* et 2 *halogénures* (cf. **19**, n° 68) :

Carbonate éthyle .	126,5	3,5	124,7	1,8	49	50 : — 2,3	[574]
Br. d'éthylène .	131,65	1,65	126,8	3,2	33	33 : 2,6	[575]
Chlorbenzène .	131,75	1,75	124,5	5,5	43	52 : 2,3	[576]

Cas de zéotropies. — Pentanol-1 (138,2 ; Δ 8,2), z. f. p. ; butanol-1 (117,8 ; Δ 12,2), M. P. carbinol (119,8 ; Δ 10,2) et éthanediol (197,4 ; Δ 67,4), z. m. p. — M. glycol (124,5 ; Δ 5,5), q.-az. n. ; P. glycol (131,35 ; Δ 21,35), z. l. n. — Acét. i. B. (117,4 ; Δ 12,6) et acét. i. A. (142,1 ; Δ 12,1), z. f. n.

Sulfure de carbone (46,25).

Avec 1 *acide*, 2 *alcools* (cf. **1**, nos 514 et 515 ; **19**, n° 26 ; et ci-avant, n° 36), 6 *esters* (cf. **1**, nos 1637, 1638, etc.), 3 *halogénures* (cf. **27**, nos 35 et 36 ; et ci-avant aux nos 94, 188 et 332), 1 *hydrocarbure* (cf. **1**, n° 1657) et 1 *nitrodérivé* :

Méthanoïque . .	100,75	54,5	42,55	3,7	83	Hétéroaz	[577]
Propanol-2 . . .	82,4	36,15	44,22	2,03	92,4	50 : 4,8	[578]
Propanol-1 . . .	97,2	50,95	45,65	0,6	94,5	50 : 4,7	[579]
Nitrite isopropyle.	40,1	6,15	35,5	4,6	42	40 : 7,5	[580]
Nitrite propyle .	47,75	1,5	40,15	6,1	62	89 : 3,4	[581]
Acét. de méthyle.	56,95	10,7	39,75	6,5	70	—	[582]
Nitrite isobut. . .	67,1	20,85	45,55	0,7	86	85 : 4,0	[583]
Acét. d'éthyle . .	77,1	30,85	46,02	0,23	92,7	60 : 7,25	[584]
Carbon. méthyle .	90,25	44,0	45,72	0,53	91	85 : 5,3	[585]
Chlorure propyle .	46,65	0,4	42,05	4,2	55,5	55 : 3,7	[586]
Chl. butyle 3re .	50,3	4,5	43,5	2,75	62	62 : 3,4	[587]
Chl. éthylidène .	57,25	11,0	44,75	1,5	72	94 : 1,0	[588]
Pentane normal .	36,15	10,1	35,7	0,45	10	8 : 0,5	[589]
Nitrométhane . .	101,2	54,95	44,25	2,0	90,0	Hétéroaz	[590]

Avec 1 *aldéhyde* (cf. **19**, n° 45) et 2 *cétones* (cf. **1**, nos 1047/8).

Cas de zéotropies. — Diméthyléthylcarbinol (102,35 ; Δ 56,1), isobutanol (108,0 ; Δ 61,75) [60 : 4,6] et butanol-1 (117,8 ; Δ 71,55) [60 : 4,3], z. f. p. —

Prop. M (79,85 ; Δ 33,6), form. P (80,85 ; Δ 34,6) et nitrate E (87,7 ; Δ 41,45) [90 : 3,0], q.-az. p. ; borate M (68,7 ; Δ 22,45) et nitrite B (78,2 ; Δ 31,95), z. f. p. ; nitrite i. A (97,15 ; Δ 40,9), z. m. p.

Thiofène (84,7)

Méthanol . . .	64,65	20,05	< 59,55	> 5,1	> 45	—	[591]
Éthanol	78,32	6,38	< 72,0	> 6,3	—	—	[592]

Le thiofène forme peu d'azéotropes, tout comme le dioxane, la chloropicrine, le thymol, les toluidines et alkyltoluidines, etc.

Cas de zéotropies. — M. E. cét. (79,6 ; Δ 5,1), z. idéale. — Nitrate E (87,7 ; Δ 3,0) et form. P (80,85 ; Δ 3,85), z. m. p. ; prop. M (79,85 ; Δ 4,85), z. l. p. ; acét. E (77,1 ; Δ 7,6) et nitrite B (78,2 ; Δ 6,5), z. t. l. p. ; nitrites d'i. B (67,1 ; Δ 17,6) et d'i. A (97,15 ; Δ 12,45), z. idéale. — CCl_4 (76,75 ; Δ 7,95), z. m. p. ; iod. E (72,3 ; Δ 12,4) et chl. B (78,5 ; Δ 6,2), z. l. p. ; br. P (71,0 ; Δ 13,7), z. t. l. p. — Hexane n. (68,8 ; Δ 15,9), z. l. p. ; benzène (80,15 ; Δ 4,55), z. t. l. p.

Uréthanne, voir Carbamate.

Vinylcarbinol, voir Alcool allylique.

A	B	Eb. A	Eb. B	Δ	Eb. az.	δ	o/o A	M	
Nitrite propyle.	Formiate d'éthyle.	47,75	54,15	6,4	47,4	0,35	88	50 : 1,7	[593]
Isovalér. isoamyle.	Malon. d'éthyle.	192,7	199,35	6,65	191,75	0,95	70	50 : 2,1	[594]
Malon. d'éthyle.	Benzoate méth.	199,35	199,4	0,05	198,7	0,65	56	69 : — 0,5	[595]
Iodure isopropyle.	Dichlorbromométhane.	89,45	90,1	0,65	90,7	— 0,6	> 50	50 : — 2,3	[596]
Brom. d'éthylène.	Chlorbenzène.	131,65	131,75	0,1	130,05	1,6	59	66 : 1,7	[597]
Cinéol.	Ox. M. et *p.* crésyle.	176,35	177,05	0,7	175,35	1,0	65	—	[598]
Anéthol.	Safrol.	235,7	235,9	0,2	234,65	1,05	40	F	[599]

Chacun des azéotropes [593] à [599] est *homofonctionnel*. Il en est ici : 3 d'esters (cf. ci-avant, nos 500 et 501), 2 d'halogénures (cf **17**, n° 26 ; **19**, n° 63 et ci-avant, n° 329) et 2 d'oxydes. Il en est aussi d'alcools (cf. **19**, n° 15) et d'alcools-oxydes (cf. ci-av., n° 190). Voir aussi **16**, aux nos 95, 96, 215-218, et **22** où sont colligés 100 pareils azéotropes, dont 4 négatifs.

Nitrite isopropyle.	Isopentane.	40,1	27,95	12,15	27,65	0,3	7,5	10 : 2,1	[600]
Nitrite propyle.	Cyclopentane.	47,75	49,3	1,55	45,5	2,25	54	50 : 2,0	[601]
Nitrite isobutyle.	Hexane norm.	67,1	68,8	1,7	65,0	2,1	54	50 : 2,3	[602]
Nitrite butyle.	Acétate éthyle.	78,2	77,1	1,1	76,3	0,8	29	25 : 1,3	[603]
»	Tétrachl. Carbone.	»	76,75	1,45	75,3	1,45	30	30 : 0,4	[604]
»	Hexane norm.	»	68,8	9,4	68,5	0,3	18	18 : 1,2	[605]

Cf. ci-avant, nos 181, 328, 413, 580/1, 593 ; et, pour de nombreux autres azéotropes contenant un nitrite, voir **23**.

Acide pyruvique.	Bromobenzène.	* 166,8	156,1	> 10,7	147,0	9,1	34	50 : 1,0	[606]
»	Orthoxylène.	»	144,3	> 22,5	137,0	7,3	28	50 : 0,2	[607]
Acide lévulique.	Salicyl. d'éthyle.	* 252	233,8	> 18	230,5	3,3	18	52 : 1,4	[608]
»	Safrol.	»	235,9	> 16	232,5	3,4	17	—	[609]
Diiodométhane.	Méthyl-2 propanoïque.	* 181	154,6	> 26,5	151,8	2,8	47	—	[610]
»	Heptanol-1.	»	176,15	> 5	169,8	6,35	62	—	[611]
»	Butylglycol.	»	171,15	> 10	167,15	4,0	58	—	[612]

Cf. ci-avant, n° 432. Dans [606-612] le constituant le moins volatil se décompose s'il bout isolément — ce que marque l'astérisque * — mais dans l'azéotrope il distille inaltéré. Une cinquantaine de pareils « azéotropes d'un genre nouveau » sont consignés au travail n° **21**. Il arrive (cf. **19**, n° 20), comme cas exceptionnel, que ce soit le constituant le plus volatil qui se décompose à l'ébullition.

Ethanediol.	Phénylcarbinol.	197,4	205,25	7,85	193,35	4,05	53,5	52 : 1,7	[613]
»	β-Terpinéol.	»	210,5	13,1	188,4	9,0	50	—	[614]
»	Brom. triméthylène.	»	166,9	30,5	160,2	6,7	10,2	ξ 85,7	[615]
»	Anéthol.	»	235,7	38,3	189,35	8,05	56	Hétéroaz.	[616]
»	Orthonitrophénol.	»	217,2	19,8	189,35	8,05	49	Hétéroaz.	[617]

Cf. ci-avant, aux nos 58, 75, 152, 384 et 433, et ci-après au n° 635. On connaît déjà des centaines d'azéotropes du glycol. Cf. les travaux **3**, **7**, **10** et l'article **12**. Voir aussi **16**, p. 280-282, et surtout **18** où on en trouvera encore une soixantaine.

Méthylglycol.	Br. d'éthylène.	124,5	131,65	7,15	120,55	3,95	36,5	45 : 1,5	[618]
»	Chlorbenzène.	»	131,75	7,25	119,45	5,05	47,5	67 : — 0,6	[619]
» Cf. [314].	Toluène.	»	110,75	13,75	106,1	4,65	25,5	17 : 2,1	[620]
»	Isopropylbenzène.	»	152,8	28,3	122,4	2,1	73,5	90 : 1,5	[621]
Ethylglycol.	Nitrate isoamyle.	135,3	149,75	14,45	133,7	1,6	72	—	[622]
»	Perchloréthylène	»	121,1	14,2	116,25	4,85	16,5	50 : 1,2	[623]
»	Chlorbenzène.	»	131,75	3,55	127,15	4,6	32	23 : — 0,1	[624]
» Cf. [405].	Isopropylbenzène.	»	152,8	17,5	133,2	2,1	67	50 : 1,8	[625]
Propylglycol.	Perchloréthylène.	151,35	121,1	30,25	120,6	0,5	5	33 : 1,8	[626]
» Cf. 19, n° 40	Bromoforme.	»	149,5	1,85	147,15	2,35	16	14 : — 2,5	[627]
»	Diisoamyle.	»	160,1	8,75	143,7	7,65	52	—	[628]
»	Anisol.	»	153,85	2,5	148,15	3,2	58	85 : 0,6	[629]
Butylglycol.	Eau.	171,15	100,00	71,15	99,05	0,95	24	47 : — 3,6	[630]
»	Isovalér. isobutyle.	»	171,2	0,05	167,75	3,4	43	40 : 2,2	[631]
»	Br triméthylène.	»	166,9	4,25	164,55	2,35	23	25 : 2,4	[632]
»	Paradichlorbenzène.	»	174,4	3,25	168,3	2,85	52	ξ_c 28	[633]
» Cf. 19, n° 43.	Cinéol.	»	176,35	5,2	168,9	2,25	58,5	50 : — 0,1	[634]

Dans le mémoire **18**, on collige de nombreux autres azéotropes : du méthylglycol (une soixantaine), de l'éthylglycol (plus de 60), du propylglycol (une cinquantaine) et du butylglycol (près de 70). La courbe de démixtion du système eau-butylglycol [630] y est tracée avec précision, déterminée par 18 points; la T. C. D. — inférieure — est de 48°3, fournie par la concentration de 23 o/o de butylglycol.

Ci-après, quelques azéotropes de cinq autres dérivés de l'éthanediol. Cf. **18**.

Méthyldiglycol.	Ethanediol.	192,95	197,4	4,45	192,55	0,4	80	50 : — 0,8	[635]
»	Méthylphénylcétone.	»	202,0	9,05	191,9	1,05	80	71 : 0,5	[636]
»	Butyrate isoamyle.	»	181,05	11,9	176,55	4,5	22	20 : 0,8	[637]
»	Oxyde isoamyle.	»	173,2	19,75	168,85	4,35	23	50 : 1,5	[638]
»	Orthocrésol.	»	191,1	1,85	201,5	— 8,55	52	F	[639]
Triglycol	Glycérol.	288,7	290,5	1,8	285,1	3,6	63	—	[640]
»	Benzoate isoamyle.	»	262,0	26,7	261,4	0,6	14	—	[641]
»	α-Bromonaphtalène.	»	281,2	7,5	273,4	7,8	33	—	[642]
»	Acénaphtène.	»	277,9	10,8	271,5	6,4	35	F	[643]
Acét. de méthylglycol.	Tétrachloréthane sym.	144,6	146,2	1,6	150,9	— 4,7	37	50 : — 9,3	[644]
»	Métaxylène.	»	139,2	5,4	137,7	1,5	28	50 : 1,4	[645]
»	Isopropylbenzène	»	152,8	8,2	144,3	0,3	94	—	[646]
»	Orthoform. éthyle.	»	145,75	1,15	143,45	1,15	51	51 : 2,1	[647]
Acét. d'éthylglycol.	Oxyde isoamyle.	156,8	173,2	16,4	156,45	0,35	95	48 : 3,2	[648]
Chloréthanol.	Trichloréthylène.	128,6	86,9	41,7	86,55	0,35	2,5	48 : 2,4	[649]
»	Isopropylbenzène.	»	152,8	24,2	< 149,45	> 3,35	< 75	75 : 3,0	[650]

Les résultats de [636] sont approximatifs. Pour l'acétate de méthylglycol, cf. **19**, n° 60 ; pour l'acétate d'éthylglycol, **19**, n° 61 ; pour le chloréthanol : ci-avant, nos 3, 333, 363 ; **19**, nos 32 et 33 ; et **26**, n° 19. De nombreux azéotropes du chloréthanol sont déjà colligés dans **16**, aux p. 282-283.

Les azéotropes consignés ci-après sont classés par croissance du point d'ébullition du constituant le plus volatil (cf. **17** et **19**) :

Méthylal.	Chloroforme.	42,3	61,2	18,9	61,8	— 0,6	7,5	48 : — 8,1	[651]
Méthanol.	Chlor. isoamyle.	64,65	99,4	34,75	62,0	2,65	57	20 : 1,8	[652]
»	Brom. de butyle.	»	101,5	36,85	63,5	1,15	59	25 : 2,8	[653]
»	Iod. de propyle.	»	102,4	37,75	63,1	1,55	50	25 : 3,5	[654]
Iodure d'éthyle.	Nitrométhane.	72,3	101,2	28,9	70,6	1,7	—	90 : 4,8	[655]
Brom. butyle 3re.	»	73,25	»	27,95	72,2	1,05	8	90 : 3,0	[656]
Tétrachl. carbone.	Triméthylcarbinol.	76,75	82,45	5,7	71,1	5,65	83	F	[657]

Tétrachl. carbone.	Carbon. méthyle.	76,75	90,25	13,5	75,75	1,0	88	72 : 2,0	[658]
Trichloréthylène.	»	86,9	»	3,35	85,95	0,95	90	72 : − 0,7	[659]
»	Nitrométhane.	»	101,2	14,3	81,4	5,5	80,5	90 : 2,3	[660]
Iodure isopropyle.	Propanol-1.	89,45	97,2	7,75	82,95	6,5	83	80 : 5,0	[661]
»	Isobutanol.	»	108,0	18,55	86,8	2,65	88	75 : 4,7	[662]
Carbon. méthyle.	»	90,25	108,0	17,75	90,05	0,2	91	50 : 9,2	[663]
Brom. d'isobutyle.	Propanol-1.	91,4	97,2	5,8	85,2	6,2	79	80 : 3,5	[664]
»	Isobutanol.	»	108,0	16,6	89,2	2,2	> 84	75 : 3,7	[665]
Brom. de butyle.	Acét. de propyle.	101,5	101,6	0,1	99,9	1,6	52	50 : 0,7	[666]
Acét. de propyle.	Iodure propyle.	101,6	102,4	0,8	99,2	2,4	< 54	50 : 1,5	[667]
Ethanoïque.	Sulfure allyle.	118,1	139,35	21,25	116,55	1,55	78,5	—	[668]
Iodure de butyle.	Pentanol 1.	130,4	138,2	7,8	125,0	5,4	78	80 : 3,5	[669]
Cyclopentanol.	Oxyde de butyle.	140,85	142,4	1,55	< 136,7	> 4,15	> 39	20 : 1,7	[670]
Chloracét. éthyle.	Bromoforme.	143,55	149,5	5,95	143,52	0,03	96	29 : − 1,7	[671]
Lactate méthyle.	Valérate n. d'éthyle.	143,8	145,45	1,65	140,0	3,8	58	—	[672]
»	Isobutyr. isobutyle.	»	148,6	4,8	141,5	2,3	70	50 : 3,2	[673]
»	Nitrate isoamyle.	»	149,75	5,95	141,4	2,4	68	80 : 3,0	[674]
Isobutyr. isobutyle.	Lactate éthyle.	148,6	154,1	5,5	146,5	2,1	70	70 : 2,5	[675]
Lactate d'éthyle.	Butyr. isobutyle.	154,1	156,9	2,8	151,5	2,6	62	50 : 2,5	[676]
Isoval. isobutyle.	Lactate propyle.	171,2	171,7	0,5	< 169,0	> 2,2	> 48	50 : 2,0	[677]
Méthyl-*n*-hexylcétone.	Orthocrésol.	172,85	191,1	18,25	192,05	− 0,95	24	F	[678]
Oxyde d'isoamyle.	Benzaldéhyde.	173,2	179,2	6,0	168,6	4,6	62,5	45 : 2,6	[679]
»	Octanol-2.	»	180,4	7,2	172,65	0,55	83	70 : 1,8	[680]
α-Terpinène.	Paradichlorbenzène	173,4	174,4	1,0	173,15	0,25	50	F	[681]
Cinéol.	Benzylamine.	176,35	185,0	8,65	175,6	0,75	83,5	—	[682]
Butyr. isoamyle.	Lact. d'isobutyle.	181,05	182,15	1,1	< 178,5	> 2,55	< 72	80 : 1,3	[683]
Indène.	Octanol-1	182,6	195,2	12,6	182,4	0,2	88	—	[684]
Benz. de méthyle.	Paracrésol.	199,4	201,7	2,3	204,35	− 2,65	40	—	[685]
Fumarate éthyle.	Naphtalène.	217,85	218,0	0,15	216,7	1,15	58	ξ_c 40	[686]
Maléate E — Cf. 239.	Orthoxylénol as.	223,3	226,8	3,5	230,0	− 3,2	45	F	[687]

Concernant le triméthylcarbinol (butanol 3re) [657], cf. **19**, n° 26 ; **20**, nos 18 et 19 ; **27**, nos 13 et 14. Pour le carbonate de méthyle [658/9, 663], cf. **20**, n° 19. Pour le nitrométhane [660], cf. **19**, n° 71. Pour le chloracétate d'éthyle [671], cf. **19**, n° 60.

LISTE DES 291 CONSTITUANTS DES AZÉOTROPES

Acénaphtène : 203, 257, 494, 550, 643.
Acétamide : *vide* éthanamide
Acétate de benzyle : 192.
Acétate de bornyle : 240.
*Acétate de butyle : 1-6.
Acétate d'éthyle : 270, 412, 584, 603.
Acétate d'éthylglycol : 648.
Acétate d'hexyle : 157.
Acétate d'isobutyle : 77, 123.
Acétate de méthyle : 91, 582.
*Acétate de méthyle-1-3 butanediol : 7-12.
Acétate de méthylglycol, 644/7.
Acétate de propyle : 26, 666/7.
*Acétone : 13-20, 327.
Acétonitrile : *v.* éthane nitrile.
Acétylacétate d'éthyle : 389, 441.
Acide acétique : *v.* éthanoïque.
Acide acétylformique : *v.* acide pyruvique.
Acide benzoïque : 429.
Acide bromacétique : *v.* bromélhanoïque.
Acide butyrique : *v.* butanoïque.
Acide formique : *v.* méthanoïque.
Acide isobutyrique : *v.* méthyl-2 propanoïque.
Acide isovalérique : *v.* méthyl-3 butanoïque.
Acide lévulique : 432, 608/9.
Acide monobromacétique : *v.* bromélhanoïque.
Acide monochloracétique : *v.* chloréthanoïque
Acide phénylacétique : *v.* phényléthanoïque.
Acide propionique : *v.* propanoïque.
Acide pyruvique (propanone-2 oïque) : 606/7.
Acide valérique normal : *v.* pentanoïque.
*Alcool allylique : 21-37.
Alcool benzylique : *v.* phénylcarbinol.
Alcool butylique normal : *v.* butanol-1.
Alcool butylique tertiaire : v. triméthylcarbinol.
Alcool éthylique : *v.* éthanol.
Alcool heptylique normal : *v.* heptanol-1.
Alcool hexylique : *v.* hexanol.
Alcool isoamylique : *v.* isobutylcarbinol.
Alcool isobutylique : *v.* isobutanol.
Alcool isopropylique : *v.* propanol-2.
Aldéhyde benzoïque : v. benzaldéhyde.
Aldéhyde pyromucique : *v.* furfural.
Aminoéthanol : 38-44.
Aminophénétol ortho : *v.* orthophénétidine.
Anéthol : 208, 261, 599, 616
Aniline : 39.
Anisol : 44, 64, 120, 573, 629.

Benzaldéhyde : 228, 510, 679.
Benzoate d'éthyle : 191.
Benzoate d'isoamyle : 196, 539, 641.
Benzoate d'isobutyle : 437, 538.
Benzoate de méthyle : 237, 595, 685.
Benzoate de propyle : 241, 372, 537.
*Benzonitrile : 45-53.
Benzylamine : 682.
Borate d'éthyle : 78.
Bornéol : 225, 370, 528.
*Bromoacétate d'éthyle : 54-64.
Bromobenzène : 42, 61, 158, 243, 350, 444, 606.
*Bromoéthanoïque : 65-70, 383.
Bromoforme : 100, 349, 443, 564, 627, 671.
α-Bromophtalène : 200, 248, 642.
Bromopropane-2 : *v.* bromure d'isopropyle.
Bromure de butyle : 30, 129, 217, 653, 666.
Bromure de butyle 3ᵉ : 656.
Bromure d'éthylène : 96, 345, 575, 597, 618.
Bromure d'hexyle : 101.
*Bromure d'isoamyle : 71-84, 423.
Bromure d'isobutyle ; 28, 322, 664/5.
Bromure d'isopropyle : 85-94, 15.
Bromure de propène : 347, 561.

* L'astérisque signifie que le corps qui en est affecté fait l'objet d'un tableau.

Bromure de triméthylène (dibromopropane 1-3) : 104, 141, 296, 448, 516, 615.
*Butanoïque : 95-120 ; 55, 379, 397.
*Butanol-1 : 121-134 ; 1, 401.
Butanol-2 : 215, 481.
Butoxyle : *v.* acétate de méthyl-1-3-butanediol.
Butylbenzène : 148, 176, 463, 474.
Butyrate de butyle : 154.
Butyrate d'éthyle : 79, 124.
Butyrate d'isoamyle : 47, 471, 637, 683.
Butyrate d'isobutyle : 676.
Butyrate de méthyle : 27, 320.

Camphène : 113, 161, 233, 250, 356, 457, 521, 545, 571.
Caprylate : *v.* octoate.
*Carbamate d'éthyle : 135-150, 393.
Carbonate de méthyle : 24, 276, 585, 658/9, 663.
Carvone : 236.
Chloracétate d'éthyle : 341, 408, 557, 671.
Chloracétate de méthyle : 340.
Chlorbenzène : 32, 41, 97, 346, 576, 597, 619, 624.
Chloréthanoïque : 382, 398, 509.
Chloréthanol (chlorhydrine du glycol) : 3, 333, 363, 649, 650.
α Chlornaphtalène : 199, 247, 543.
Chlorobutane : *v.* chlorure de butyle.
Chloroforme : 651.
Chloropicrine : 132, 358.
Chloropropane-1 : *v.* chlorure de propyle.
Chlorure de benzyle : 450, 517.
Chlorure de butyle : 414, 483.
Chlorure de butyle 3re : 587.
Chlorure d'éthylène : 277.
Chlorure d'éthylidène : 588.
Chlorure d'isoamyle : 26, 216, 323, 487, 652.
Chlorure de méthylène : *v.* dichlorméthane.
Chlorure de propyle : 14, 586.
Cinéol : 10, 50, 165, 177, 466, 476, 506, 526, 555, 598, 634, 682.
Cinnamate de méthyle : 195, 242.
Cumène : *v.* isopropylbenzène.
Cyclohexane : 279, 417.
Cyclohexanol : 57, 289.
Cyclopentane : 184, 601.
Cyclopentanol : 670.
Cyclopentanone : 334.
Cymène : *v.* paracymène.

Diacétate d'éthylène (*ou* du glycol) : 512.
*Diacétate d'éthylidène : 151-166.
Dibromométhane-1-2 : *vide* bromure d'éthylidène.
Dichlorbromométhane : 486, 596.
Dichloréthane-1-1 : *v.* chlorure d'éthylidène.
Dichloréthane-1-2 : *v.* chlorure d'éthylène.
*Dichloréther sym. : 167-178.
*Dichlorméthane : 179-188 ; 329.
Diéthylaniline : 230, 534.
Diéthylcarbinol : 420.
Diéthylcétone : 21, 315.
Diéthylèneglycol : *v.* diglycol.
*Diglycol : 189-213.
Diiodométhane : 142, 565, 610/2.
Diisoamyle : 114, 146, 222, 303, 458, 628.
Diisopropyle : 18, 92, 185, 272, 415.
Diméthylaniline : 40, 531.
Diméthylcétone : *v.* acétone.
Diméthylcyclohexane-1-3 : 81.
Diméthyléthylcarbinol : 482.
*Dioxane : 214-224.
Dipentène : 175, 253, 307, 525, 546.
Diphényle : 202, 256, 492.
Diphénylméthane : 493, 549.

Eau : 630.
Epichlorhydrine (chloro-3 époxy-1-2 propane) : 84.
*Ethanamide : 225-268 ; 171, 387, 407, 434, 470.
Ethanediol : 58, 75, 152, 384, 433, 613/7, 635.
*Ethane nitrile : 269-273.
Ethanoïque : 395, 668.
Ethanol : 87, 180, 409, 592.
Ether acétylacétique : *v.* acétylacétate d'éthyle.
Ether éthylique : *v.* oxyde d'éthyle.
Ether isoamylique : *v.* oxyde d'isoamyle.
Ether isobutylique : *v.* oxyde d'isobutyle.
Ether propylique : *v.* oxyde de propyle.
*Ethylal : 274-279 ; 34.
Ethylène-chlorhydrine : *v.* chloréthanol.
Ethylglycol : 365, 405, 622/5.
Ethylphénylcétone : 234.
Eucalyptol : *v.* cinéol.
Eugénol : 265.

Formiate d'éthyle : 90, 593.
Formiate d'isoamyle : 80, 126, 335.
Formiate d'isobutyle : 318.
Formiate de propyle : 316.
Fumarate d'éthyle : 193, 238, 686.
*Fumarate de méthyle : 280-288 ; 137, 473.
*Furfural (furfurol) : 289-310.

Gaïacol : 70, 376.
Géraniol : 227, 530.
Glycérol (propanetriol) : 640.
Glycol : *v.* éthanediol.

Heptane normal : 311-324 ; 20, 130, 220, 273, 418, 488.
Heptanol-1 : 168, 291, 498, 611.
Hexane normal : 19, 93, 416, 602, 605.
Hexanol-1 : 56, 167.

Indène : 119, 147, 254, 462, 684.
Iodéthane : *v.* iodure d'éthyle.
Iodobenzène : 246, 283, 520.
Iodométhane : *v.* iodure de méthyle.
Iodopropane-2 : *v.* iodure d'isopropyle.
Iodure d'allyle : 218.
Iodure de butyle : 344, 368, 560, 669.
Iodure d'éthyle : 655.
Iodure d'isoamyle : 60, 99, 348, 563.
Iodure d'isobutyle : 342, 558.
Iodure d'isopropyle : 278, 484, 596, 661/2.
*Iodure de méthyle : 325-332.
Iodure de méthylène : *v.* diiodométhane.
Iodure de propyle : 654, 667.
Isobutanol : 400, 662/3, 665.
*Isobutylcarbinol : 333-361 ; 2, 74, 313, 362.
Isobutyrate d'éthyle : 321.
Isobutyrate d'isoamyle : 155.
Isobutyrate d'isobutyle : 673, 675.
Isobutyrate de méthyle : 25, 317.
Isobutyrate de propyle : 337.
Isopentane : 16, 182, 600.
Isoprène (méthyl-2 butadiène) : 17.
Isopropylbenzène : 110, 301, 354, 455, 569, 621, 625, 646, 650.
Isopropylidène-acétone : 362-369.
Isosafrol : 209, 495.
Isovalérate de butyle : 136, 500.
Isovalérate d'éthyle : 338.
Isovalérate d'isoamyle : 48, 371, 472, 501, 594.
Isovalérate d'isobutyle : 156, 621, 677.
Isovalérate de méthyle : 422.

Lactate d'éthyle : 403, 675/6.
Lactate d'isobutyle : 683.
Lactate de méthyle : 402, 672/4.
Lactate de propyle : 677.

Maléate d'éthyle : 13, 194, 239, 594/5, 687.
*Maléate de méthyle : 370-378.
Malonate d'éthyle : 390.
Malonate de méthyle : 442, 511.
Mésitylène : 116, 460, 523.
*Métabromotoluène : 379-393 ; 282, 503.
Métacrésol (méthyl-3 phénol) : 53, 288, 378, 479.
*Métaxylène : 394-408 ; 65.
Méthanoïque : 71, 85, 311, 325, 394, 577.
Méthanol : 86, 179, 274, 326, 591, 652/4.
Méthylal : 331, 651.
Méthyl-2 butadiène : *v.* isoprène.
Méthylbutylcétone : 4.
*Méthyl-3-butanoïque (acide isovalérique) : 441-467 ; 7, 380.
Méthyl-2 butanol-2 : *v.* diméthyléthylcarbinol.
Méthylcyclohexane : 221, 351, 419, 424.
Méthylcyclohexanol : 290.
Méthylcyclopentane : 219.
Méthyldiglycol : 635/9.
*Méthyléthylcétone : 409-419.
Méthylglycol : 314, 364, 404, 421, 618/21.
*Méthylisobutylcétone : 420-427.
α-Méthylnaphtalène : 491, 548.
*β-Méthylnaphtalène : 428-440.
Méthyl-*n*-hexylcétone : 678.
Méthyl-2 propanol-1 : *v.* isobutanol.
Méthyl-2 propanol-2 : *v.* triméthylcarbinol.
Méthylpropylcarbinol, 73.
Méthylphénylcétone : 65, 232, 636.
Méthyl-2 propanoïque : 54, 396, 610.
Méthylpropylcétone : 22.
Méthyltriglycol : 190.
*Monoacétate du glycol : 468-479.

Naphtalène : 201, 255, 374, 547, 686.
*Nitrate d'éthyle : 480-490 ; 23, 122.
Nitrate d'isoamyle : 556, 622, 674.
Nitrate d'isobutyle : 125, 583, 602.
Nitrite de butyle : 413, 603/5.

Nitrite d'isopropyle : 181, 328, 580, 600.
Nitrite de propyle : 581, 593, 601.
Nitrobenzène : 69, 204, 258, 375, 551.
Nitrométhane : 83, 224, 324, 357, 489, 590, 655/6, 660.
Nonanoïque : 430.
Nonoate de méthyle : 535.

Octane normal : 82, 223, 369, 426.
Octanoïque : 428.
Octanol-1 : 46, 280, 386, 469, 684.
Octanol-2 : 45, 151, 169, 385, 468, 499, 680.
Octoate (caprylate) d'éthyle : 139.
Octoate de méthyle : 281.
Orthobromotoluène : 67, 107, 143, 174, 245, 299, 452, 502, 519, 541.
Orthochlortoluène : 62, 102, 294, 445, 513.
Orthocrésol : 377, 392, 639, 678.
Orthodichlorbenzène : 106, 173, 298, 451, 518.
Orthoformiate d'éthyle : 647.
Orthonitrophénol : 212, 268, 617.
Orthonitrotoluène : 205, 552.
Orthophénétidine : 231.
*Orthophénylène-diamine : 491-497.
Orthoxylène : 109, 353, 454, 468, 607.
Orthoxylénol asym. : 266.
*Oxalate d'éthyle : 498-508.
Oxyde d'amyle normal : 51, 178, 310, 467, 508, 527.
Oxyde de butyle : 309, 360, 572, 670.
Oxyde d'éthyle (éther) : 186.
Oxyde d'éthyle et de benzyle : 150, 285, 507.
Oxyde d'éthyle dichloré : *v.* dichloréther.
Oxyde d'éthyle et de phényle : *v.* phénétol.
Oxyde d'isoamyle : 9, 49, 164, 284, 359, 465, 475, 505, 638. 648, 679, 680.
Oxyde d'isobutyle : 133.
Oxyde de mésityle : *v.* isopropylidène-acétone.
Oxyde de méthyle et de benzyle : 149, 162.
Oxyde de méthyle et d'eugényle : 263, 496.
Oxyde de méthyle et d'isobornyle : 286.
Oxyde de méthyle et de paracrésyle : 598.
Oxyde de méthyle et de phényle : *v.* anisol.
Oxyde de méthyle et de propyle : 187.
Oxyde de phényle : 210, 264, 497.
Oxyde de propyle : 35, 490.

Parabromotoluène : 144, 504.
Parachlornitrobenzène : 207, 260, 554.
Parachlortoluène : 103, 159, 244, 295, 447, 515.
Paracrésol : 12, 52, 287, 478, 685.
Paracymène (méthyl-1 isopropyl-4 benzène) : 118, 252, 461, 524.
Paradibromobenzène : 68, 198, 542.
Paradichlorbenzène : 43, 66, 105, 172, 297, 449, 540, 633, 681.
Paradiméthyltoluidine : 533.
Paraldéhyde : 6, 134.
Paranitrotoluène : 206, 259, 553.
Paraphénétidine : 436.
Paraxylène : 108, 249, 467.
Pélargonate : *v.* nonoate.
Pentachloréthane : 63, 140, 446, 453, 514.
Pentane normal : 330, 589.
*Pentanoïque : 509-527 ; 381.
Pentanol-1 : 669.
Perchloréthylène : 5, 31, 95, 343, 367, 559, 623, 626.
Phénate d'éthyle : *v.* phénétol.
Phénate de méthyle : *v.* anisol.
Phénétol : 8, 163, 464.
Phénol (hydroxybenzène) : 11, 166, 391, 477.
Phénylacétate d'éthyle : 536.
Phénylcarbinol : 613.
Phényléthanoïque : 431.
Phényléthylène : 300.
α-Pinène : 111, 160, 355, 456.
β-Pinène : 115, 251, 304, 459, 522.
*Propanamide : 528-555 ; 388, 435.
*Propanoïque : 556-573 ; 72.
Propanol-1 : 214, 275, 399, 579, 661, 664.
Propanol-2 : 88, 269, 312, 410, 578.
Propionamide : *v.* propanamide.
Propionate d'éthyle : 319.
Propionate d'isoamyle : 135.
Propionate d'isobutyle : 339.
Propylbenzène (phényl-1 propane) : 112, 145, 302, 544, 570.
Propylglycol : 59, 292, 406, 626/9
Pseudocumène : *v.* triméthyl-1-2-4 benzène.
Pulégone : 235.
Pyridine : 427.
Pyrocatéchol (pyrocatéchine) : 438.
*Pyrrole : 574-576.

Quinoléine : 213, 440.

Résorcinol : 439.

Safrol : 262, 599, 609.
Salicylate d'éthyle : 608.
Salicylate de méthyle : 197.
Succinate de méthyle : 138.
Sulfure d'allyle : 361, 668
*Sulfure de carbone : 577-590 ; 36, 94, 188, 332.
Sulfure d'éthyle : 37.

α-Terpinène (*p*-menthadiène-1-3) : 306, 681.
α-Terpinéol : 189, 226, 529.
β-Terpinéol : 614.
Terpinolène : 308.
Tétrachloréthane sym. (tétrachlorure d'acétylène) : 98, 562, 644.
Tétrachloréthylène : *v.* perchloréthylène.
Tétrachlorure de carbone : 271, 604, 657/8.
*Thiofène : 591-592.
Thymol : 211, 267.
Toluène : 33, 131, 352, 425, 566, 620.
Trichloréthylène : 128, 485, 649, 659, 660.
Trichlorméthane : *v.* chloroforme.
Trichlornitrométhane : *v.* chloropicrine
Triéthylbenzène sym. : 373.
Triglycol : 640/3.
Triméthyl-1-2-4 benzène : 117, 305.
Triméthyl-1-3-5 benzène : *v.* mésitylène.
Triméthylcarbinol : 89, 411, 480, 657.
Triméthyléthylène : 183.

Uréthanne : *v.* carbamate.

Valérate n. d'éthyle : 672.

Xylénol ortho : *v.* orthoxylénol.

Bon nombre des 687 azéotropes permettent de purifier aisément, par distillation fractionnée, l'un de leurs constituants. Citons, par exemple, l'azéotrope [19] pour l'obtention d'hexane pur. Sur cette question générale, d'importance pratique évidente, un mémoire spécial est en voie d'achèvement.

* * *

Conclusion. — Le mémoire fait connaître :

a) 687 nouveaux azéotropes binaires orthobares, dont 26 négatifs. Leur ensemble est constitué de 291 corps ;

b) 727 systèmes non-azéotropiques, pour lesquels on indique la nature de la zéotropie.

* * *

Ce travail n'aurait pu être entrepris sans l'aide généreuse qu'a bien voulu me porter, plusieurs années durant, le Fonds National de la Recherche Scientifique de Belgique et ce m'est un agréable devoir de lui réitérer ici mes bien vifs remerciements.

Qu'il me soit permis d'ajouter que la collaboration zélée de deux tout jeunes gens, mes fils Albert et Raymond, m'a été fort utile en général et même indispensable pour le traitement de diverses substances particulièrement dangereuses

Bibliographie sélective

procédant chronologiquement.

1. *La Tension de Vapeur des Mélanges de Liquides. L'Azéotropisme.* Bruxelles, Lamertin, avril 1918 (Épuisé).
2. *Recueil Travaux Chimiques Pays-Bas*, **45** (1926), 620.
3. *Annales Société Scient. Bruxelles*, B, **47**, II (1927), 39.
4. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, **47**, I (1927), 108.
5. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **47**, II (1927), 87.
6. *Recueil Travaux Chim.*, **47** (1928), 13.
7. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **48**, II (1928), 1.
8. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **48**, I (1928), 13.
9. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **48**, I (1928), 54.
10. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **48**, II (1928), 105.
11. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **49** (1929), 28.
12. *Traité de Chimie organique*, publié sous la direction de V. Grignard, tome I, Paris (1935), 121-267. *Azéotropisme et Distillation.*
13. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **55** (1935), 253.
14. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **56** (1936), 41.
15. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, B, **56** (1936), 221.
16. *Acad. R. Belgique, Bulletin Classe Sc.* [5], **39** (1943), 273.
17. *C. R. Acad. Sc.*, **217** (mai 1943), 242.
18. *Acad. R. Belgique, Classe Sc., Mémoires Collection in-8*, 1943-44 (séance de mars 1944).
19. *C. R. Acad. Sc.*, **222** (n° du 25 mars 1946), 733.
20. *C. R. Acad. Sc.*, **222** (n° du 8 avril 1946), 882.
21. *Acad. R Belg. Bull. Cl. Sc.* [5], **42** (mai 1946).
22. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, **60** (1940-46), 155.
23. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, **60** (1940-46), 163.
24. *Annales Soc. Scient. Bruxelles*, **60** (1940 46), 169.
25. *C. R. Acad. Sc.*, **222**, n° 26 (24 juin 1946), 1488.
26. *C. R. Acad. Sc.*, **223**, n° 6 (5 août 1946), 286.
27. *C. R. Acad. Sc.*, **223**, n° 13 (23 septembre 1946), 478.
28. Pour les autres travaux azéotropologiques de l'auteur, on consultera la *Bibliographie de l'Azéotropie*, t. I, 1932, et t. II, 1942, Bruxelles, Lamertin.

Laboratoire privé de l'auteur. 11 octobre 1946.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HÉTÉROPOLYACIDES TUNGSTIQUES

VIII. — SUR LES PHOSPHOTUNGSTATES

Par Pierre SOUCHAY

INTRODUCTION

Nous nous sommes consacré plus particulièrement à l'étude des phosphotungstates parce qu'ils présentent une diversité qu'on ne rencontre pas dans les autres séries silico, boro et métatungstiques chez lesquelles nous ne connaissons que deux types ou même un seul type de sels. Cette diversité est encore augmentée apparemment par la création de séries nouvelles, alors que les individus qu'on prétendait y faire entrer appartenaient à des séries déjà connues, et n'y étaient inclus qu'à la faveur d'erreurs analytiques, souvent difficiles à éviter, ou de purifications défectueuses.

En ce qui concerne la bibliographie antérieure à 1918, nous renvoyons le lecteur au mémoire de Rosenheim-Jænicke [1] (26) qui contient en outre l'essentiel de nos connaissances sur les descriptions des différentes espèces. En conséquence, notre travail n'insistera que sur les faits nouveaux apportés par nos recherches, ainsi que sur l'éclaircissement de points litigieux relatifs à l'existence d'espèces mal confirmées [2].

---

[1] Ces références bibliographiques figurent d'ailleurs dans le cours de nos travaux précédents.

[2] Nous ne tiendrons pas compte des complexes préparés par Gibbs : s'il a eu le mérite de prouver l'un des premiers l'existence des phosphotungstates, les formules qu'il leur attribue sont presque toujours erronées, en raison de l'absence de méthodes analytiques correctes, lesquelles ont été introduites par Kehrmann ; aussi, c'est vers 1890, époque où ce dernier les utilisa, que nous faisons débuter notre exposé critique.

I. — LES DIFFÉRENTS TYPES DE PHOSPHOTUNGSTATES

Il nous a paru utile de fixer nettement les divers types de phosphotungstates ; nous n'avons que peu insisté sur ceux dont l'existence est connue de façon certaine.

Phospho 12 tungstates.

L'anion correspondant entre dans la catégorie des anions 12 tungstiques : c'est le moins stable de ceux-ci, puisqu'il se dégrade dès pH 2, en donnant l'anion phospho 11 tungstique (33).

Signalons les travaux récents de Rakowski (25) (22) et ses collaborateurs, et Ferrari-Nanni (6) ; l'insolubilité du sel de potassium est remarquable ; son application à l'analyse a été envisagée par Nikitina (21) ; nous avons constaté que les difficultés rencontrées pour le filtrer le rendent malheureusement peu apte à un dosage gravimétrique du potassium.

Phospho 11 tungstates

Ils proviennent de la dégradation des précédents, qui ne sont stables qu'en milieu d'acidité suffisante. Le sel de potassium a été préparé par la méthode de Kehrmann-Freinkel (13) : mettre le phospho 12 tungstate de potassium en suspension dans l'eau bouillante, ajouter une solution de carbonate de potassium jusqu'à dissolution presque complète ; filtrer, le sel cristallise par refroidissement si la solution est suffisamment concentrée.

Nous avons montré polarographiquement (33) que l'anion se forme par union des constituants (phosphate et tungstate) si le pH est inférieur à 7 ; pour des pH supérieurs, c'est au contraire l'anion complexe qui se dégrade en ses constituants.

Phospho 10 1/2 tungstates.

Nous avons préparé le sel de potassium par la méthode de Kehrmann-Freinkel (13) : on traite une solution du sel de potassium de la série précédente, à l'ébullition, par ClH ; il se forme un précipité de phospho 12 tungstate ; on continue d'ajouter ClH jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de nouveau précipité ; on filtre et concentre à 90° ; au début, la liqueur se trouble par formation nouvelle de petites quantités de phospho 12 tungstate, qu'on sépare ; après concentration,

on abandonne au refroidissement ; le sel cristallise en prismes hexagonaux terminés par des pyramides.

L'acide correspondant a été préparé par la méthode de Drechsel : addition d'acide chlorhydrique à la solution du sel de potassium, et extraction à l'éther ; Wu (36) n'a pu l'obtenir, par contre Rosenheim-Jænicke (27) et plus récemment Krepelka-Stieber (18) l'ont préparé ; les échantillons que nous avons obtenus se présentent en prismes à 4 faces, comme ceux décrits par les autres auteurs.

Ces sels étant moins communs que les autres, nous en reparlerons plus en détail.

Phospho 10 tungstates.

Jander-Banthien (8) ont préparé le sel de baryum en acidifiant par HCl dilué, jusqu'à pH 2,5, une solution renfermant 1 mol. PO_4HNa_2 + 6 à 12 mol. WO_4Na_2 dissous dans 10 fois leur poids d'eau, et ajoutant du chlorure de baryum ; le sel cherché cristallise par refroidissement. Lorsqu'on connaît les circonstances de formation de l'anion phospho 11 tungstique, on ne peut que remarquer combien les conditions opératoires des auteurs sont propices à la formation d'un phospho 11 tungstate. Le sel de baryum : $10BaO, 11/2P_2O_5 30WO_3, 73 1/2H_2O$ présente une teneur en eau identique et un rapport WO_3 : BaO très proche de ceux du phospho 11 tungstate de baryum, obtenu d'un côté par Kehrmann-Freinkel (12), d'un autre côté par Rosenheim-Jænicke (27) ; la différence de teneur en P_2O_5 dépend sans doute d'un excès de phosphate utilisé à la préparation, qui n'a pu être éliminé parfaitement ; toujours est-il que le mode d'obtention et la concordance avec d'autres résultats analytiques exposée ci-dessous, démontrent l'identité de ce sel avec le phospho 11 tungstate de baryum :

	Kehrmann-Freinkel	Rosenheim-Jænicke	Jander-Banthien	Calculé
	—	—	—	—
P_2O_5. .	1,912 à 1,981	1,98	2,095	1,95
BaO. .	14,74	14,76	15,00	14,73
WO_3 .	70,41	70,28	68,25	69.98
H_2O. .	12,85	13,43	13,25	13,34

Phospho 9 tungstates.

Ces composés se distinguent par leur coloration jaune, d'où leur nom de « lutéophosphotungstates ». L'acide et différents sels, ainsi que les complexes arséniés correspondants ont été préparés par Kehrmann (14) et ses collaborateurs ; des descriptions cristallographiques en ont été données par Stuhlmann (35) et Duparc-Pearce (5).

Ils correspondent à la formule $P_2O_5 18WO_3 3M_2O$; Rosenheim-Jænicke (27) ont prétendu qu'on pouvait obtenir des sels de basicité supérieure, mais nous avons montré précédemment que ce n'était qu'une apparence (29). Plus récemment, Jander-Banthien (8) ont préparé le sel d'ammonium ; tous ces auteurs ne considèrent l'existence que d'une série de sels. A la suite des travaux de Wu (36), nous avons reconnu l'existence de 2 séries isomères de lutéophosphotungstates ; pour plus de détails, on se reportera à un mémoire spécial.

Phospho 8 1/2 tungstates.

Ils ont été découverts par Kehrmann-Böhm (15). Nous avons préparé le sel de potassium suivant leur procédé : traiter une solution concentrée tiède de phospho 9 tungstate, par une solution de bicarbonate de potassium, jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne croisse plus. On essore, lave à l'eau froide, et recristallise sans chauffer au-dessus de 75°.

La quasi-insolubilité à froid des sels de potassium et ammonium permet d'établir le bilan de la réaction, et de vérifier par là-même leur formule (Kehrmann-Böhm) (16), soit : $P_2O_5 17WO_3 5M_2O$.

L'étude de la transformation des phospho 9 en phospho 8 1/2 tungstates, ainsi que la scission de ces derniers en phosphates et tungstates ont été effectuées antérieurement (33).

Phospho 8 tungstates.

Kehrmann (11), lorsqu'il découvrit les lutéophosphotungstates, pensait qu'ils appartenaient à cette série, mais plus tard, il reconnut qu'ils étaient en réalité des phospho 9 tungstates (14).

Péchard (28) a prétendu avoir obtenu un acide de cette série (qu'il dénommait « acide phosphotétramétatungstique »). Nous en parlons ci-dessous à la rubrique « acides de Péchard ».

Phospho 6 tungstates, acides de Péchard.

A l'époque de Péchard, on admettait couramment que l'acide métatungstique (considéré alors comme acide tétratungstique $4WO_3.H_2O$) formait la base de l'édifice des hétéropolyacides complexes. Nous discuterons au chapitre V de la validité de cette hypothèse, toujours est-il que Péchard (23), partant de cette conception, s'efforça de préparer, par action de l'acide phosphorique sur l'acide métatungstique, des acides phosphotungstiques $P_2O_5 n WO_3 x H_2O$, dans lesquels n est un

multiple de 4 : il prétendit ainsi obtenir ceux pour lesquels $n = 24$, 20, 16 et 12 qui furent décrits, ainsi que certains de leurs sels, par Dufet (4).

Le premier de ces acides n'est autre que l'acide phospho 12 tungstique ordinaire ; quant aux autres, ils n'ont pu être reproduits malgré des recherches nombreuses : Copaux (3), se plaçant dans les mêmes conditions que Péchard, n'a obtenu que des octaèdres d'acide phospho 12 tungstique ordinaire, ou des résidus colloïdaux provenant de la décomposition de l'acide métatungstique servant à la préparation ; Kehrmann (14) critique les résultats analytiques de Péchard, qui sont sujets à de fortes fluctuations, et ne correspondent pas toujours aux formules qu'il assigne à ses substances ; Rosenheim-Jænicke (26) considèrent ces acides comme des cristaux mixtes entre acides phospho 12 et métatungstiques ou comme diverses formes hydratées d'acide phospho 12 tungstique qui, sous l'influence d'autres acides, cristalliserait avec des teneurs différentes en eau ; de même Jander-Banthien (8) n'ont pu obtenir aucun autre acide que l'acide ordinaire ; ils estiment que l'acide métatungstique de départ obtenu par le procédé de Péchard est impur : Malaprade (19) a étudié en détail la formation de l'acide phospho 12 tungstique (la seule espèce qu'il ait d'ailleurs obtenue en appliquant le procédé de Péchard) : il conclut que non seulement l'acide métatungstique ne se combine pas directement à l'acide phosphorique, mais que lorsqu'on obtient de l'acide phospho 12 tungstique à partir d'un tel mélange, ce n'est que dans la mesure où l'acide métatungstique peut se décomposer en donnant du WO_3 qui se recombine à PO_4H_3. Dans de telles conditions, l'acide obtenu ne présente que rarement un rapport $\frac{WO_3}{P_2O_5}$ de 24, mais des rapports inférieurs, lorsque PO_4H_3 est en excès ; nous avons constaté de même que l'acide phosphotungstique ordinaire recristallisé dans des milieux plus ou moins riches en PO_4H_3 abandonnait des cristaux répondant à un rapport $\frac{WO_3}{P_2O_5}$ allant de 24 à 20 1/2 (ces derniers dans l'acide sirupeux additionné de 2 fois son volume d'eau). Ces acides, comme l'acide à $20WO_3$ de Péchard, ont toutes les caractéristiques de l'acide ordinaire : forme, teneur en eau, etc. ; une nouvelle recristallisation donne d'ailleurs l'acide à $24WO_3$ comme l'a constaté également Malaprade.

Quant à l'acide à $16WO_3$ de Péchard, il se décompose, lorsqu'on essaie de le recristalliser, d'après les dires de l'auteur, en acide à $20WO_3$ (qui avons-nous vu, n'existe pas), et en acide à $12WO_3$.

Ce dernier, toujours d'après l'auteur, serait de tous les acides phosphotungstiques, celui qui se produirait le plus facilement ; il se distinguerait par le fait que ses cristaux ne s'effleurissent pas à l'air ; comme nous l'avons déjà fait ressortir ; un tel individu n'a pu être reproduit par la suite ; nous avons essayé de le reproduire de la même

façon que Péchard : mélange d'acides phosphorique et métatungstique en proportions calculées ; nous avons effectué 32 essais dans des conditions différentes :

1) à froid avec des durées allant jusqu'à 1 an,

2) à chaud avec des durées allant jusqu'à 6 jours, à des températures comprises entre 40° et 70°,

3) évaporation soit à l'air libre, soit sous vide.

Dans tous les cas, nous obtenions soit des cristaux d'acide phospho 12 tungstique, soit une bouillie jaune ou blanc jaunâtre de WO_3 hydraté, et, en général, un mélange de tous ces produits avec de l'acide phosphorique non transformé : aucun essai n'a abouti à la combinaison attendue ; nous nous croyons donc autorisé, en concordance avec les recherches antérieures, à nier l'existence des acides phosphométatungstiques de Péchard.

Phospho 4 et phospho 3 tungstates.

Par acidification, à l'aide d'acides minéraux ou acétiques, de solutions concentrées de phosphate et tungstate de sodium à forte teneur en phosphate, Kehrmann Mellet(17) ont obtenu les séries phospho 3 1/2 et 3 tungstiques. Jander-Banthien (8) ont préparé les séries phospho 4 et 3 tungstiques en acidifiant par HCl dilué des mélanges renfermant 1 mol. PO_4HNa_2 pour 3 à 6 mol. WO_4Na_2 en solution concentrée ; ils concentrent au bain-marie, puis, après refroidissement jusqu'à 45°, ajoutent au mélange contenu dans une ampoule à décantation de l'acétone : il se forme une couche inférieure sirupeuse et lourde qui contient la combinaison cherchée. Pour des pH voisins de 6-5, il se forme un phospho 3 tungstate ; pour les pH voisins de 4, on obtient un phospho 4 tungstate.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que ces auteurs, à divers pH, et examiné quelle était la composition du produit obtenu $\left(\text{rapport } \frac{WO_3}{P}\right)$ par évaporation de la couche acétonique inférieure, en évitant une recristallisation (d'ailleurs difficile) qui pourrait modifier cette composition ; le phosphore était dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, suivant la variante indiquée par Jander-Banthien (7) et applicable à ce genre de complexes ; WO_2 et P étaient dosés simultanément par précipitation à l'aide de nitrate mercureux suivie de calcination.

La figure 1 représente la variation du rapport $\frac{O_3W}{P}$ en fonction du pH de la solution, pH mesuré par colorimétrie ; nous voyons qu'entre pH 5 et 4, le rapport varie de façon continue, que pour un pH inférieur à 4, ce rapport croît rapidement, tendant vraisemblablement vers un

phospho 11 tungstate, et qu'enfin rien pratiquement ne manifeste l'existence d'un phospho 4 tungstate, le rapport de 4, trouvé à pH 4 n'étant qu'accidentel. Le prétendu phospho 3 1/2 tungstate de Kehrmann, obtenu dans un milieu d'acidité notable est très certainement la conséquence de coïncidences analogues; ainsi, seule l'existence de phospho 3 tungstates semble hors de doute.

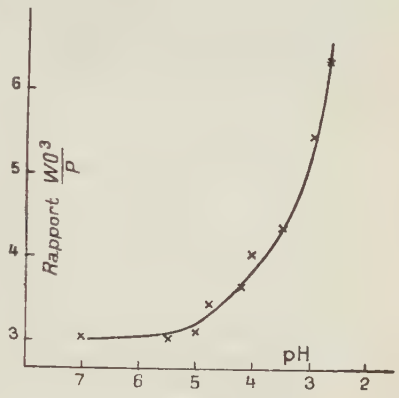


Fig. 1.

Signalons pour mémoire que Minz (20), en chauffant des mélanges de tungstates et d'acide phosphorique N (1 cm³ de celui-ci pour 1 à 10 mg. de tungstate) a observé dans les mélanges obtenus l'apparition d'anomalies qui le conduisent à conclure à la formation d'une nouvelle classe de combinaisons phosphotungstiques; étant donnée la forte proportion de PO_4H_3 utilisé, vis-à-vis du tungstate, il semble bien être en présence d'une substance analogue à un phospho 3 tungstate (voir également Pincussen-Roman (24)).

II. — POIDS MOLÉCULAIRES DE CES COMPLEXES

Ayant dénombré les diverses catégories de phosphotungstates, il nous faut déterminer maintenant le nombre d'atomes dans chaque ion.

Tout ce que nous savons des propriétés des phospho 12 tungstates et des complexes 12 tungstiques analogues nous permettait de penser que l'ion renferme 1 atome P (donc 12W); ces vues ont été confirmées par les examens de structure aux rayons X de Keggin.

Les phospho 11 tungstates provenant de la dégradation des précédents sous l'action ménagée des agents alcalins, il était à prévoir qu'ils renfermeraient également 1 atome P (donc 11W) dans leur anion. Nous le démontrerons de façon plus précise, dans le cours de ce travail, lorsque nous critiquerons la théorie de Jander.

Phospho 10 1/2 tungstates.

En neutralisant l'acide par la quantité nécessaire de soude pour former le sel sodique, $P_2O_5 21WO_3 3Na_2O$, nous pensions pouvoir déterminer son poids moléculaire par cryoscopie dans le sulfate de sodium :

il n'en fut rien, car, ainsi que nous le montrerons ci-dessous, l'anion correspondant, comme l'anion phospho 12 tungstique, n'est stable qu'en milieu nettement acide. Les solutions du sel de sodium libèrent, par hydrolyse, une quantité d'ions H^+ suffisante pour que ceux-ci interviennent dans l'abaissement cryoscopique qui atteint par suite des valeurs trop élevées, ne correspondant en aucune façon au poids moléculaire du sel primitivement dissous.

Il a fallu avoir recours à une autre méthode : nous avons préparé

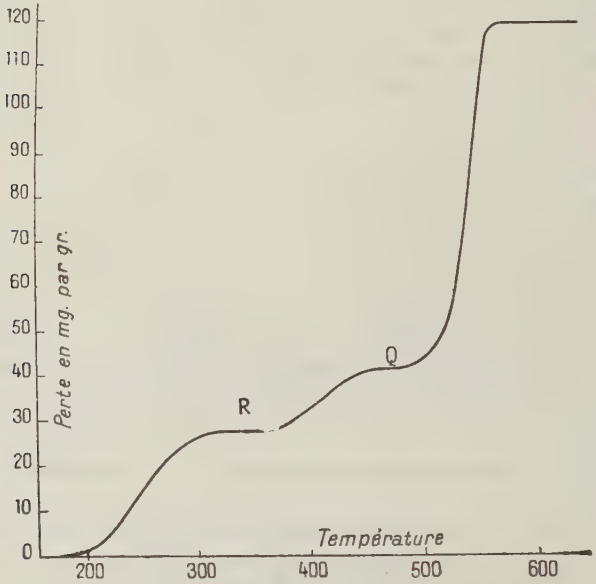


Fig. 2

le sel de pyridine en ajoutant une solution de l'acide à une solution de pyridine dans l'acide chlorhydrique, cette dernière étant en excès, et assez fortement acide : on essore, lave à l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool, et sèche à 120°. Ce sel est ensuite étudié à la balance de Guichard de la même façon que les silico et phospho 12 tungstates (29) : la courbe est représentée figure 2.

Si l'acide étudié renfermait vraiment 10 1/2 atomes W par atome P, il ne ferait aucun doute que la molécule contiendrait 2 atomes P et 21 atomes W, puisqu'elle ne peut contenir un nombre fractionnaire d'atomes W ; mais l'historique a prouvé qu'il n'était pas toujours possible de fixer de façon irréfutable par l'analyse le rapport $\frac{W}{P}$; nous

considérerons comme non absurdes les hypothèses selon lesquelles ce rapport serait non 10 1/2, mais 10 ou 11. Le sel de pyridine étant anhydre, nous avons à choisir entre les formules :

$1/2P_2O_5$ $10WO_3$ $1\ 1/2H_2O$ $3Py$
$1/2P_2O_5$ $10\ 1/2WO_3$ $1\ 1/2H_2O$ $3Py$
$1/2P_2O_5$ $11WO_3$ $1\ 1/2H_2O$ $3Py$

chacune de ces molécules perdra par chauffage 3Py et $1H_2O$, l'autre 1/2 mol. H_2O restant fixée à l'état de PO_3H (Kahane) (10).

A la 1re hypothèse correspond une perte de poids de 96 mg. par gramme de matière, par chauffage.

A la 2e hypothèse correspond une perte de poids de 92 mg. par gramme de matière, par chauffage.

A la 3e hypothèse correspond une perte de poids de 88 mg. par gramme de matière, par chauffage.

Or, si nous examinons la courbe obtenue par chauffage suivant la méthode de M. Guichard, et que nous la comparions aux courbes des silico et phospho 12 tungstates (29), nous remarquons entre 200° et 300° un 1er départ, qui est de la pyridine jouant le même rôle que de l'eau de cristallisation ; pour avoir la perte réelle en pyridine salifiée et eau combinée, il faut considérer la perte de poids à partir du palier R, qui est de 91-92 mg. ce qui correspond bien à l'hypothèse d'un phospho 10 1/2 tungstate, ou plutôt d'un 2 phospho 21 tungstate.

Mais, en outre, nous observons un départ de pyridine entre 380° et 440°, départ partiel analogue à celui rencontré dans l'étude du silicotungstate, et retrouvé plus récemment dans l'étude du borotungstate de pyridine (dans le cas du silicotungstate il est de 1 mol., dans le cas du borotungstate, il est de 2 mol.) ; dans le cas qui nous intéresse, la perte de poids correspondant au départ de 1 mol. de pyridine par atome P serait de 29 à 27 mg. par gramme (suivant l'hypothèse envisagée) ; la perte trouvée entre les paliers R et Q étant de 14 mg. correspond à 1/2 mol : comme il est peu vraisemblable qu'un tel départ se fasse par 1/2 molécule, il est donc nécessaire de doubler la formule : la perte représentée sera ainsi de 1 mol. de pyridine par molécule (contenant 2P) : l'étude thermique du phospho 10 1/2 tungstate de pyridine nous a donc prouvé de 2 façons différentes que la formule de l'acide devait s'écrire $P_2O_5 21WO_3 3H_2O$.

Phospho 9 tungstate.

Le degré de condensation de l'anion a été déterminé par cryoscopie du sel de sodium dans le sulfate de sodium à son point de transition. Nous avons préparé le sel de sodium, déjà décrit par Kehrmann, par neutralisation de l'acide (obtenu à l'aide du procédé de Drechsel) avec la quantité théorique de soude, évaporation et séchage à 100° ;

la teneur en eau est déterminée par calcination. Le mode opératoire, pour la cryoscopie, est identique à celui utilisé lors de l'étude effectuée sur les tungstates : on opère à diverses concentrations de phospho 9 tungstate de sodium, et pour chacune d'elles, on calcule l'abaissement moléculaire (rapporté au WO_3) ; on extrapole pour avoir l'abaissement à l'origine. La figure 3 montre que ce dernier a une valeur de 1,2 alors qu'il était de 20,4 pour les tungstates simples, et 3,55 pour les hexatungstates ; la comparaison de ces chiffres prouve que chaque molécule renferme $18WO_3$ et que les lutéophophotungstates sont en réalité des 2 phospho 18 tungstates.

Fig. 3

Phospho 8 1/2 tungstates.

Ces complexes, provenant de la dégradation des précédents sous l'action ménagée des agents alcalins, et renfermant exactement 8 1/2W pour 1 atome P, comme l'ont établi Kehrmann-Böhm (16), doivent être assurément des 2 phospho 17 tungstates.

Phospho 3 tungstates.

Nous avons fait la cryoscopie du sel de sodium préparé suivant la méthode de Kehrmann-Mellet (17).

Une solution de 10 g. de $WO_4Na_22H_2O$ dans 50 cm^3 d'eau, neutralisée de façon convenable pour donner l'hexatungstate (30) produit un abaissement de 0°20. Une solution de phospho 3 tungstate de sodium, correspondant à une même concentration en WO_3 que la précédente, produit un abaissement de 0°39. On doit donc en conclure que chaque molécule de sel renferme 3 atomes W (donc 1 atome P).

III. — COURBES DE NEUTRALISATION

Acide phospho 10 1/2 tungstique.

Nous avons réalisé des solutions de l'acide à diverses étapes de sa neutralisation, en mélangeant 2 cm³ d'une solution de l'acide (qui en contenaient 0,44 mM), x cm³ de soude 2N, et complétant à 15 cm³ par de l'eau. Les pH des solutions étaient mesurés à l'électrode de verre après 6 jours ; la courbe $pH = f(x)$ est représentée figure 4 Nous remarquons que la formation du sel normal $P_2O_5 21WO_3 3Na_2O$ (hexabasique), correspondant à $x = 1{,}32$ ne s'y trouve pas mise en évi-

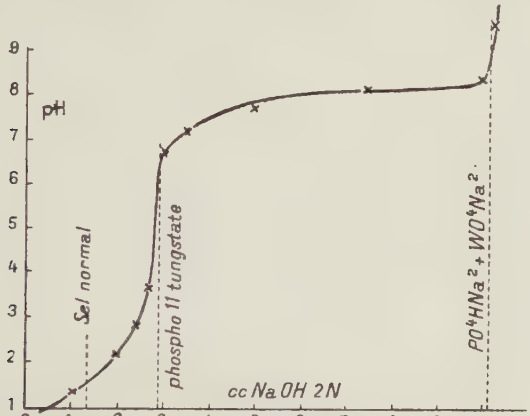


Fig. 4

dence, le point d'inflexion observé correspondant à $x = 2{,}85$. L'hypothèse la plus plausible (et qui se trouvera vérifiée lorsque nous étudierons la dégradation de l'anion phospho 10 1/2 tungstique) est que, de même que pour l'acide phospho 12 tungstique (Malaprade) (19) le point d'inflexion correspond à la destruction de l'anion, probablement en anion phospho 11 tungstique, seul stable aux pH correspondant à la zone d'inflexion, si bien que la réaction résultante globale serait :

$$11P_2O_5 21WO_3 3H_2O + 148HONa \rightarrow 21[PO_6(WO_3)_{11}]Na_7 + PO_4H_2Na + 107H_2O$$

ce qui correspondrait à $x = 2{,}95$ (alors que nous avons trouvé 2,85).

Quant au 2e point d'inflexion, sa signification est la même que celle relative à ces acides complexes en général : décomposition de l'anion complexe en ses constituants :

$$P_2O_5 21WO_3 3H_2O + 46HONa = 21WO_4Na_2 + 2PO_4HNa_2 + 26H_2O$$

ce qui correspondrait à $x = 10{,}12$ (nous avons trouvé 10,25).

Acide phospho 9 tungstique.

Barnes-Peters (1) n'ont donné que des indications très succinctes sur la courbe de neutralisation : ils se bornent à constater qu'elle a un caractère différent de la courbe concernant l'acide phospho 12 tungstique.

Nous avons réalisé des solutions de l'acide à diverses étapes de sa neutralisation, en mélangeant 2 cm³ d'une solution de l'acide (qui en contenaient 0,370 mM), x cm³ de soude N/2, et complétant à 15 cm³ par de l'eau. Les pH de ces solutions étaient mesurés comme ci-dessus ; la courbe $pH = f(x)$ est représentée figure 5 ; elle a été interrompue pour $x = 7$ par suite de la formation d'un précipité. Nous remar-

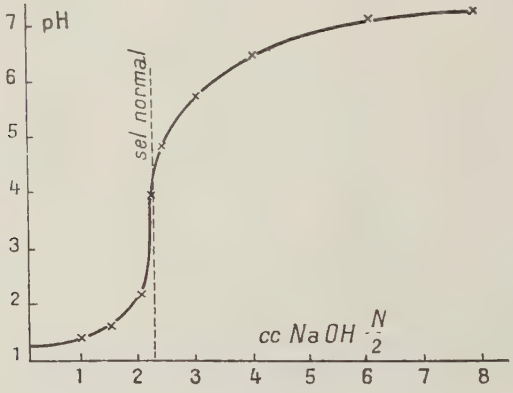


Fig. 5.

quons que la formation du sel normal $P_2O_5 18WO_3 3Na_2O$ est nettement mise en évidence ($x = 2{,}25$) ; au delà de cette valeur de x il y a, nous le savons, scission de l'anion complexe, avec formation de phospho 8 1/2 tungstate. Cet acide se comporte donc différemment des acides 12 et 10 1/2 tungstiques, qui ne laissent pas apparaître d'accident correspondant à la formation de sel neutre, mais un point d'inflexion se rapportant à la formation de phospho 11 tungstate ; ceci est en accord avec ce que nous connaissons de la stabilité de ces 3 anions, les anions phospho 12 et 10 1/2 tungstiques subissant une forte hydrolyse alors que l'acidité du milieu est encore notable, alors que l'autre ne commence à se dégrader qu'au-dessus de pH 4 (33).

Nous ferons remarquer que les courbes de neutralisation des deux acides 9 tungstiques de Wu sont parfaitement identiques, ainsi que les courbes cryoscopiques. Nous avions également prouvé (32) qu'il en était de même pour les vitesses et potentiels de réduction électrolytique, ainsi que pour les courbes polarographiques.

IV. — DÉGRADATION DES PHOSPHO 10 1/2 TUNGSTATES

Les transformations des phospho 12, 11, 9, 8 1/2 tungstates les uns dans les autres ont été étudiées, dans un travail précédent, par voie polarographique (33).

1) Nous nous devons cependant, pour compléter nos connaissances sur ce sujet, de parler ici de la transformation des phospho 8 1/2 tungstates en phospho 9 tungstates, sous l'influence des acides; pour les détails opératoires, on se reportera au travail concernant la transformation des silico 11 tungstates en silico 12 tungstates (34) : en particulier les tampons utilisés étaient des tampons oxaliques, mais l'électrolyte neutre était du ClNa.

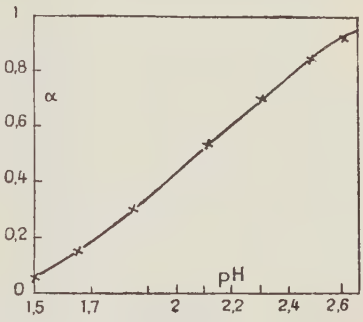


Fig. 6.

Sur la figure 6, on a porté α, proportion de phospho 8 1/2 tungstate non transformé, en fonction du pH; nous voyons que la transformation est complète au-dessous de pH 1,5.

$$18[(PO_5)_2(WO_3)_{17}]^{x-} + 82H^+ \rightarrow 17[(PO_4)_2(WO_3)_{18}]^{VI-} + (PO_4H_2)^- + 40H_2O.$$

Comme pour les silico et germano 11 tungstates, la zone de pH (1,5-2,6) où cette transformation a lieu est plus basse que la zone (4-4,6) où s'effectue la dégradation du phospho 9 en phospho 8 1/2 tungstate; par contre, elle coïncide avec cette dernière, si on a soin d'opérer en présence de tungstates, mais la réaction est différente :

$$[(PO_5)_2(WO_3)_{17}]^{x-} + WO_4^{--} + 6H^+ \rightarrow [(PO_4)_2(WO_3)_{18}]^{VI-} + 3H_2O.$$

2) Les transformations des phospho 3 tungstates, nécessitant une technique spectrographique, seront examinées dans un travail ultérieur spécial. Nous nous consacrerons ici à l'anion phospho 10 1/2 tungstique.

3) On peut prouver que le produit de dégradation de celui-ci est un phospho 11 tungstate (1) : dissolvons de l'acide phospho 10 1/2 tungstique dans un mélange tampon de pH supérieur à 3, puis acidifions fortement par SO_4H_2 concentré : on sait que dans de telles conditions, le phospho 11 tungstate se dédouble en phospho 10 1/2 (voir préparation de celui-ci) et phospho 12 tungstate; or ce dernier a pu être

(1) Voir également la courbe de neutralisation.

mis en évidence par addition d'une solution de chlorure de potassium qui précipite le phospho 12 tungstate de potassium, particulièrement insoluble.

Pour étudier de façon plus complète la transformation, nous avons eu recours au polarographe, malheureusement, les anions phospho 10 1/2 et 11 tungstiques présentent des courbes polarographique sanalogues (1), ce qui rend impossible l'étude directe des transformations de l'un en l'autre. Nous avons cependant résolu indirectement la question : on réalise divers tampons par mélange d'acide chloracétique et de chloracétate de sodium 2N, et on mélange 1 cm³ desolution d'acide phospho 10 1/2 tungstique (analogue à celle dont on s'est servi pour établir la courbe de neutralisation) à 10 cm³ de tampon. Au bout de 4 jours, on mesure le pH à l'électrode de verre, après quoi on ajoute 1 cm³ de SO_4H_2 concentré, qui ne modifiera pas le phospho 10 1/2 tungstate inaltéré, mais qui transformera le phospho 11 tungstate s'il s'en est formé, en redonnant, entre autres, du phospho 12 tungstate, comme nous l'avions dit, présentant à 0,3 volt un palier caractéristique contrairement aux autres.

Par conséquent, si le pH du tampon est suffisamment bas, nous n'observerons rien au polarographe (à 0,3 volt) après addition de SO_4H_2 concentré ; si le pH est suffisamment élevé, on observera une déviation correspondant à un degré de dégradation α de l'anion phospho 10 1/2 tungstique, égal à 1 : à l'aide d'un tel étalonnage, il sera facile de déduire α pour des pH intermédiaires, tels que les anions 10 1/2 et 11 coexistent (α sera évidemment proportionnel à la déviation observée).

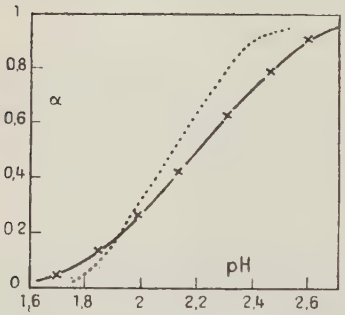


Fig. 7.

La figure 7 donne α en fonction du pH ; la courbe en pointillé est relative à l'anion phospho 12 tungstique : nous voyons que la zone de décomposition est presque identique pour les 2 individus ; on pourrait en conclure que l'anion phospho 10 1/2 tungstique donnerait préalablement naissance à l'anion phospho 12 tungstique, et que la courbe $\alpha = f(\text{pH})$ relative au premier, n'est autre que la

(1) En particulier, à concentration égale en WO_3, la hauteur du palier situé vers 1.1 volt est la même que pour les acides phospho 9 et 12 tungstiques ; nous avons montré (3a) que pour l'acide 12, le processus de réduction mettait en jeu 4F, c'est-à-dire la perte de 2 oxygènes ; il met en jeu 6F pour l'anion 9 tungstique (qui contient $18WO_3$) et par conséquent 7F pour l'anion 10 1/2 (qui contient $21WO_3$).

courbe représentative de ce dernier, qui réaliserait ainsi une étape intermédiaire. Cependant, il n'en est rien, car les courbes polarographiques des solutions phospho 10 1/2 tungstiques ne présentent à aucun moment le palier caractéristique de l'anion phospho 12 tungstique, quel que soit leur pH.

Comme dans nombre de cas déjà rencontrés, α semble indépendant de la concentration; l'irréversibilité du processus est certaine, car dans la zone de pH où se produit la transformation :

anion 10 1/2 tungstique → anion 11 tungstique + anion phosphorique,

il est impossible d'effectuer le retour inverse.

La dégradation de l'anion phospho 10 1/2 tungstique n'est pas instantanée : l'addition de soude, au delà du point correspondant à la formation du sel normal, donne des pH variant avec le temps, assez rapidement d'ailleurs; ceci infirme certaines hypothèses suivant lesquelles on pourrait obtenir des sels de basicité supérieure à la basicité normale (29); ces sels doivent être en réalité des phospho 11 tungstates plus ou moins purs.

V. — MÉCANISME DE FORMATION DES ANIONS COMPLEXES TUNGSTIQUES

En ce qui concerne les anions isopolytungstiques, nous avons donné, il y a quelques années (30) (31), un schéma complet de leur formation. Rappelons qu'au-dessous de pH 6,5, les ions $(WO_4)^{--}$ sont entièrement polymérisés en ions hexa (para) tungstiques $(HW_6O_{21})^{v-}$ qui sont au nombre de 2 : le premier (ion A) se produit seul dès le début, par acidification des solutions tungstiques ; à la longue, il se transforme partiellement en ion B ; on aboutit ainsi à un équilibre entre les 2 formes.

Enfin, vers pH 4, l'ion stable est l'ion ♀ métatungstique $(H_3W_6O_{21})^{---}$, qui, contrairement à ce que prétendait Jander (9), ne se polymérise pas en milieu concentré pour donner l'ion métatungstique 12 fois condensé. Les ions $(H_3W_6O_{31})^{---}$ et $(HW_6O_{21})^{v-}$B revêtent un caractère de complexité beaucoup plus poussé que les ions $(WO_4)^{--}$ et $(HW_6O_{21})^{v-}$A, comme le montrent leur faible vitesse de réaction avec les silico 11 tungstates, et leur difficile destruction par les bases ou l'eau oxygénée.

Si de nombreuses théories ont été proposées pour représenter la structure de cette intéressante famille de complexes, on ne fit que peu de tentatives pour rendre compte de leur mécanisme de formation, et il a fallu attendre l'apparition des travaux systématiques récents de l'école de Jander, constitués surtout par des mesures de coefficients de dialyse et de diffusion, pour que la question fût agitée.

Hypothèse de Péchard.

A l'époque de Péchard, l'opinion admise était que l'acide métatungstique, formulé alors $4WO_3H_2O$, était la partie constitutive des hétéropolyacides. A l'appui de cette hypothèse, Péchard prétendit avoir préparé divers acides phosphotungstiques, par action de PO_4H_3 sur l'acide métatungstique, et Soboleff (28) affirma avoir obtenu ce dernier par dialyse prolongée de l'acide phospho 12 tungstique. Cette hypothèse fut sérieusement ébranlée lorsque Copaux (2) eut démontré l'isomorphisme des métatungstates avec les autres tungstates complexes : il n'est en effet guère possible qu'un acide à 12W soit la partie constitutive d'acides ne renfermant que 12W eux aussi. D'autre part, les acides de Péchard n'ont pu être reproduits (voir ci-dessus), sauf un seul, qui est identique à l'acide phospho 12 tungstique ordinaire, et encore Malaprade (19) a-t-il démontré qu'il ne se formait, dans la méthode utilisée par Péchard, que pour autant que l'acide métatungstique se décomposait pour donner de l'hydroxyde tungstique simple. Tous ces faits contredisant l'opinion ancienne sont confirmés par nos observations faites sur la non-combinaison des anions méta, et silico 11 tungstiques (33).

Hypothèse de Jander.

Puisque les ions des hétéropolyacides se produisent en milieux d'assez faibles pH, et qu'à ces faibles p l les ions tungstiques sont à l'état 6 fois condensé, Jander en déduit que les ions hexatungstiques sont la partie constitutive des ions hétéropolytungstiques. Par des mesures de coefficients de diffusion, il a montré (7) la présence d'anion phospho 6 tungstique, stable dans un grand intervalle de pH. D'après lui (8), les divers acides phospho tungstiques seraient des acides *m* phospho *n* hexatungstiques. Exemple :

Pour les phospho 12 tungstates	$m = 1$	$n = 2$
les phospho 9 tungstates	$m = 2$	$n = 3$
les phospho 3 tungstates	$m = 2$	$n = 1$

m et *n* pouvant prendre des valeurs entières et simples.

Pour tous pH inférieurs à 6, l'anion phospho 6 tungstique serait stable, mais pour les fortes concentrations ($> 1{,}2$ M en WO_3), et des pH inférieurs à 3, existerait un anion phospho 12 tungstique, correspondant aux phospho tungstates ordinaires, ce qui serait analogue à la condensation : ions $(H_3W_6O_{21})^{---} \rightarrow$ ions métatungstiques, admise par cet auteur.

Enfin, les mesures de coefficients de dialyse des solutions phospho 9 tungstiques (9), lui donnant un degré de condensation égal

à 6 lorsque ces solutions sont diluées, Jander en conclut qu'elles contiennent alors des ions phospho 6 tungstique et hexatungstique, mais comme elles sont colorées, il admet que l'ion phospho 6 tungstique qu'elles contiennent, n'est pas le même que celui dont il a été question précédemment, et qui correspond à des solutions incolores,

Critiques de la théorie de Jander.

1° Pour étayer sa théorie, Jander a montré l'existence des séries :

Phospho 4 tungstique	$m = 3$	$n = 2$
Phospho 10 tungstique	$m = 3$	$n = 5$

qui n'avaient jamais été trouvées jusqu'alors, et dont nous avons démontré la non-existence : ce sont en réalité des phospho 3 et 11 tungstates (voir ci-dessus).

2° Par contre, Jander ne dit mot des séries 11, 10 1/2, 8 1/2 tungstiques, dont l'existence ne fait aucun doute, et qui nécessiteraient, pour rentrer dans le cadre de sa théorie, des rapports n/m bien compliqués.

3° Il est curieux, puisque l'anion phospho 6 tungstique est si stable, et qu'il est pourvu d'un aussi grand domaine d'existence, qu'on n'ait jamais obtenu de phospho 6 tungstates.

4° L'existence de 2 ions phospho 6 tungstiques, l'un coloré, l'autre incolore, nous paraît bien problématique,

5° Les travaux que nous avons effectués récemment ont montré que la formation des complexes 12 tungstiques est d'autant plus facile que les ions tungstiques qui y concourent sont plus simples. Donc, contrairement à la théorie de Jander, qui prétend que les ions hexatungstiques forment l'édifice des hétéropolyanions, nous devons penser au contraire que la formation de ceux-ci est contrariée par la condensation simultanée et inévitable des ions tungstiques en isopolyanions.

6° Enfin, et surtout, nos critiques s'adressent à la méthode employée par Jander.

Sans mettre en doute la valeur des méthodes de diffusion et dialyse, il nous semble qu'on doit être circonspect dans les conclusions qu'on en peut tirer, lorsqu'il s'agit de composés à hauts poids moléculaires. Nous n'y insisterons pas, car nous y consacrerons un prochain travail ; nous y démontrerons en particulier l'avantage d'une méthode d'interprétation plus simple, donc moins hasardeuse, telle que la cryoscopie.

Ainsi, dans le cas de l'anion phospho 9 tungstique, le coefficient de dialyse varie par bonds, en fonction de la concentration : pour les fortes concentrations, il correspond à un anion 2 phospho 18 tungsti-

que ; pour les concentrations moyennes à un anion phospho 9 tungstique, et pour les concentrations plus faibles, à un mélange d'anions phospho 6 tungstique et hexatungstique. Nos mesures cryoscopiques (voir ci-dessus) ont prouvé que les phénomènes étaient en réalité bien plus simples, et qu'à toutes concentrations, il n'existe que des anions 2 phospho 18 tungstiques. D'ailleurs la forme des courbes polarographiques des phospho 9 tungstates ne varie pas avec leur dilution.

7° Nous avons montré, polarographiquement, que l'anion qui se formait en premier lieu dans les solutions de phosphates et tungstates (à pH $<$ 7) était l'anion phospho 11 tungstique (et non l'anion phospho 6 tungstique, comme le prétend Jander). Pour renforcer notre point de vue, nous avons eu recours à la cryoscopie dans le sulfate de sodium.

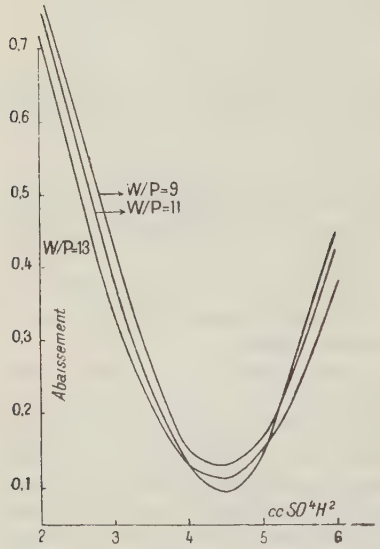


Fig. 8.

Si nous faisons la cryoscopie d'un mélange de PO_4HNa_2 et WO_4Na_2, auquel nous ajoutons des quantités croissantes de SO_4H_2, nous constatons que l'abaissement du point de transition, ΔT, décroît, car il y a formation progressive d'ions phosphotungstiques, et cela jusqu'à ce qu'on arrive au point correspondant à la transformation complète en ion complexe.

Au delà, par de nouvelles additions d'acide, ΔT se remet à croître, car les ions H^+ interviennent. La formation du complexe se traduira donc par un minimum $(\Delta T)_m$ sur la courbe donnant ΔT en fonction de la quantité de SO_4H_2 ajouté.

Supposons maintenant que nous opérions avec des rapports W/P divers (1), et que nous notions $(\Delta T)_m$ pour chacun de ces rapports. Pour les valeurs de W : P $<$ 11, il restera des ions phosphoriques monomoléculaires inemployés ; pour les valeurs de W : P $>$ 11, il restera des ions tungstiques hexamoléculaires. Nous voyons donc que pour des rapports W : P autres que celui correspondant à la

(1) La concentration en WO_4Na_2 restant toujours la même, soit 10 g. WO_4Na_2, $2H_2O$ pour 50 cm³ d'eau

formule exacte du complexe, les ions sans partenaires ayant un degré de condensation plus faible produiront un $(\Delta T)_m$ plus fort que s'ils eussent été employés à la formation du complexe. Autrement dit, si l'ion qui se forme est bien l'ion phospho 11 tungstique, $(\Delta T)_m$ sera lui-même minimum pour un rapport $W/P = 11$.

La figure 8 rend compte des résultats obtenus : $(\Delta T)_m$ passe bien par un minimum pour $W/P = 11$: la précision des mesures ne peut guère déterminer ce rapport mieux qu'à 1 unité près, mais la méthode cryoscopique montre de façon frappante que l'ion qui se forme par mélange des solutions de phosphates et tungstates convenablement acidifiées, a un degré de condensation bien supérieur à l'ion phospho 6 tungstique, dont Jander soutient l'existence dans de telles conditions. Nous avons ainsi confirmé les résultats obtenus par la méthode polarographique.

Notons en outre que ce minimum minimorum correspond, pour la concentration utilisée, à un abaissement de 0°095, alors que le tungstate seul, à l'état d'ions hexatungstiques donnerait 0°20 (1). Le degré de condensation est donc ici de :

$$\frac{6 \times 0{,}20}{0{,}095} = 12{,}6$$

ce qui concorde avec ce que nous venons de dire. Il semble donc bien établi que l'ion phospho 6 tungstique n'existe pas.

CONCLUSIONS DE CE TRAVAIL

Dans la présente étude consacrée aux phosphotungstates, nous avons :

1° Passé en revue les différentes séries de ces complexes qui se ramènent à des rapports W/P de 12 ; 11 ; $\frac{21}{2}$; $\frac{18}{2}$; $\frac{17}{2}$; 3. Celles correspondant aux rapports W/P de : 10, 8, 6, 4 n'existent pas.

2° Déterminé le poids moléculaire des séries pour lesquelles il n'était pas connu avec certitude.

3° Tracé les courbes de neutralisation des acides phospho 9 et 10 1/2 tungstiques, et étudié la dégradation de l'anion phospho 10 1/2 tungstique.

4° Montré l'inexactitude de la théorie de Jander selon laquelle les ions hexatungstiques entreraient comme partie constitutive des hétéropolyanions : comme lui, nous pensons qu'ils se forment dans les mêmes conditions de pH, mais nous affirmons que ceci n'est pas

(1) Chapitre II.

une preuve que les premiers forment l'édifice des seconds, nous avons montré qu'au contraire ils peuvent contrarier leur formation.

De plus l'ion qui se forme primitivement, par action des phosphates, sur les tungstates, est l'ion phospho 11 tungstique, et non l'ion phospho 6 tungstique, dont nous avons donné plusieurs preuves de l'inexistence.

BIBLIOGRAPHIE

1. Barnes-Peters. — *Bioch. J.*, **26** (1932), 2203.
2. Copaux. — *Ann. chim. phys.*, **17** (1909), 217.
3. Copaux. — *Bull. soc. chim. France*, **13** (1913), 324.
4. Dufet. — *Bull. soc. franç. minér.*, **13** (1890), 201.
5. Duparc-Pearce. — *Bull. soc. franç. minér.*, **20** (1897), 11.
6. Ferrari-Nanni. — *Gazz. chim. ital.*, **69** (1939), 301.
7. Jander-Banthien. — *Z. anorg. chem.*, **225** (1935), 162.
8. Jander Banthien. — *Z. anorg. chem.*, **229** (1936), 129.
9. Jander-Exner. — *Z. phys. chem.*, **190** (1942), 195.
10. M. et Mme Kahane. — *Bull. soc. chim. France*, **49** (1931), 557.
11. Kehrmann. — *Ber.*, **20** (1887), 1805.
12. Kehrmann-Freinkel. — *Ber.*, **24** (1891), 2326.
13. Kehrmann-Freinkel. — *Ber.*, **25** (1892), 1966.
14. Kehrmann. — *Z. anorg. chem.*, **1** (1892), 423.
15. Kehrmann-Böhm. — *Z. anorg. chem.*, **4** (1893), 138.
16. Kehrmann-Böhm. — *Z. anorg. chem.*, **6** (1894), 386.
17. Kehrmann-Mellet. — *Helv. chim. acta*, **5** (1922), 942 ; **6** (1923), 443.
18. Krepelka-Stieber. — *Coll. trav. chim. Tchécosl.*, **11** (1939), 540.
19. Malaprade. — *Ann. chimie*, **11** (1929), 159.
20. Minz. — *Bioch. Zeit.*, **234** (1931), 19.
21. Nikitina. — *J. chim. génér. russe*, **5** (1935), 1133.
22. Nikitina. — *J. chim. génér. russe*, **7** (1937), 2069.
23. Péchard. — *Ann. chim. phys.*, **22** (1891), 187.
24. Pincussen-Roman. — *Bioch. Zeit.*, **233** (1931), 344.
25. Rakowski-Nikitina — *J. chim. génér. russe*, **1** (1931), 240 ; **2** (1932), 681 ; **6** (1936), 50.
26. Rosenheim-Jænicke. — *Z. anorg. chem.*, **100** (1917), 312.
27. Rosenheim-Jænicke. — *Z. anorg. chem.*, **101** (1917), 235.
28. Soboleff. — *Z. anorg. chem.*, **12** (1896), 16.
29. Souchay. — *Bull. soc. chim. France*, **9** (1942), 289.
30. Souchay. — *Ann. chimie*, **18** (1943), 61.
31. Souchay. — *Ann. chimie*, **18** (1943), 169.
32. Souchay. — *Ann. chimie*, **19** (1944), 102.
33. Souchay. — *Ann. chimie*, **20** (1945), 73.
34. Souchay. — *Ann. chimie*, **20** (1945), 96.
35. Stuhlmann. — *Z. Kristall.*, **21** (1893), 174.
36. Wu. — *J. biol. chem.*, **43** (1920), 189.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HÉTÉROPOLYACIDES TUNGSTIQUES

IX. — CONDUCTIMÉTRIE DES SILICOTUNGSTATES DE BASES ORGANIQUES

Par Pierre SOUCHAY,

INTRODUCTION

Depuis les travaux de Bertrand (1), on a pu apprécier la grande valeur des acides silicotungstique et phosphotungstique comme réactifs de précipitation et de dosage des alcaloïdes et bases organiques, grâce à leur poids moléculaire élevé et à la remarquable insolubilité des sels formés.

L'acide silicotungstique a quatre fonctions acides qui paraissent assez semblables, si l'on s'en rapporte à sa courbe de pH de neutralisation, qui ne présente pas de point singulier avant d'avoir atteint la neutralisation des quatre fonctions acides (13) : on doit donc s'attendre à ce qu'il donne normalement des sels à 4 mol. de base, avec les bases organiques monovalentes, ou les bases polyvalentes possèdant une fonction basique nettement plus accentuée que les autres : c'est ce que vérifient de nombreux travaux parmi lesquels nous citons ceux de M. et Mme Kahane (9, 10), North-Beal (15). Les bases ou alcaloïdes possédant deux fonctions basiques de force à peu près équivalente, donnent des silicotungstates à 2 mol. de base, telles la nicotine (2), spartéine (6), quinine (7), cinchonine (15), novocaïne (21), etc...

Cependant, les choses ne se présentent pas toujours aussi simplement : très souvent, les sels obtenus n'ont pas exactement la composition prévue ; lorsqu'on veut les utiliser au dosage de la base, on doit opérer dans des conditions bien définies, et introduire parfois un facteur empirique différant plus ou moins du facteur théorique. Dans quelques cas, cet écart s'est montré si élevé, qu'on est obligé d'admettre que le sel correspond à une formule différente de la formule habituelle : c'est ce qui se produit pour l'aconitine (3), l'ergoti-

nine (4), la lobéline (14) où le rapport $\frac{\text{base}}{\text{acide}}$ est de 3 1/2; on serait tenté de penser que ces proportions insolites sont dues à un produit mal défini : nous y reviendrons ultérieurement. De plus, les compositions des silicotungstates peuvent changer suivant les conditions selon lesquelles on opère, ceci surtout pour les bases à plusieurs basicités inégales, comme l'avaient fait entrevoir M. et Mme Kahane (10), ceci explique les conclusions divergentes de certains auteurs.

Enfin, nous pouvons assister à des faits analogues à ceux observés avec les bases minérales : lorsque le volume du cathion est trop grand, 4 atomes métalliques ne peuvent se loger que difficilement, et l'arrangement le plus stable correspond à un nombre moindre d'atomes métalliques; c'est ainsi que les silicotungstates de rubidium et cæsium les mieux définis sont à 3 atomes de métal (1) (17, 22) : nul doute que beaucoup de bases organiques soient suffisamment volumineuses pour qu'un tel cas soit plus fréquent avec celles-ci.

La formation des silicotungstates étant utilisée ordinairement à des fins analytiques, leur précipitation s'opère en présence d'un excès de réactif; c'est dire qu'une telle méthode ne permet pas de saisir les termes intermédiaires, quand ils existent, termes ne présentant peut-être pas d'intérêt pour l'analyste, mais pouvant en offrir lorsqu'il s'agit d'élucider les circonstances ou le mécanisme de formation de tels sels.

Le présent mémoire se propose précisément de mettre en évidence, au moyen de la conductimétrie, ces termes intermédiaires dans quelques cas typiques.

Mode opératoire.

Heiduschka-Wolff (5) entre autres ont fait une étude détaillée des conditions de précipitation : ils ont montré que, très souvent, en présence d'un excès de réactif, ou d'électrolytes, le sel est facile à filtrer, mais qu'il peut avoir une composition différente de celle du silicotungstate obtenu en milieu neutre dépourvu d'électrolytes, lequel est très souvent colloïdal; la floculation se produit donc par adjonction d'électrolytes, mais cette floculation n'est certainement pas intégralement irréversible, car un lavage ultérieur du précipité à l'eau pure le rend à nouveau colloïdal. Il serait donc difficile d'isoler et d'analyser les termes intermédiaires obtenus en milieu dépourvu d'électrolytes, et sans excès d'acide silicotungstique : c'est alors que nous avons eu recours à des mesures de conductibilité pour étudier leur formation.

(1) Ils n'en renferment certainement pas 8 comme on l'a parfois prétendu. Sur la basicité « secondaire » de l'acide silicotungstique, voir un travail récent (18).

Nous n'insisterons pas sur la description de l'appareil utilisé : bornons-nous à préciser que les bornes de la résistance variable sont reliées aux armatures d'un condensateur de 1/2 μmf. En faisant varier cette capacité et en mettant au potentiel du sol les extrémités de la diagonale contenant le détecteur, on peut obtenir au téléphone un minimum nul; la source de courant était un oscillateur « Philips » de 500 périodes.

L'acide silicotungstique utilisé avait une concentration de 0,07575 mol. au litre, concentration déterminée par évaporation de la solution, calcination et pesée du résidu.

Les réactions étudiées étaient du type suivant :

$$\underset{\text{insoluble}}{\text{Silicotungstate}} + \underset{\text{soluble}}{\text{acide silicotungstique}} \rightarrow \underset{\text{(plus riche en acide)}}{\underset{\text{insoluble}}{\text{silicotungstate}}}$$

Parmi les substances en présence, seul l'acide silicotungstique est soluble; nous pouvons admettre, dans les conditions opératoires actuelles que la conductibilité de la solution varie linéairement avec la concentration en acide, libre, ce qui permet de connaître, à chaque instant, la concentration, donc la quantité d'acide entré en réaction.

Soient λ_i, λ, λ_f respectivement les inverses des résistances initiale, actuelle (au temps t), et finale, et x la quantité d'acide entré en réaction. En appelant ω la quantité initiale d'acide, et k une constante de proportionnalité :

$$\omega = k(\lambda_i - \lambda_f) \qquad x = k(\lambda_i - \lambda) \qquad \omega - x = k(\lambda - \lambda_f).$$

Nous allons étudier maintenant des cas concrets.

Sels de pyramidon.

Javillier (8) ayant préparé le sel de pyramidon, constata qu'il avait la formule assez inattendue : $(SiO_2 12WO_3 2H_2O)3B,\ 8H_2O$ [1]; il remarqua que « le précipité, au moment de sa formation, est blanc jaunâtre et prend en peu d'instants une couleur plus franchement jaune », ce qui fait supposer la formation préalable d'un composé blanc, se transformant en composé jaune, correspondant à la formule donnée par Javillier. Effectivement en notant la conductibilité de la solution de pyramidon en fonction du nombre de centimètres cubes d'acide silicotungstique ajoutés (fig. 1), on obtient une chute brusque de résistance de la liqueur pour un rapport $\frac{\text{base}}{\text{acide}} = 4$ ce qui prouve la formation d'un sel normal blanc et colloïdal. Mais la chute

[1] B représente la formule de la base.

de résistance ne se maintient pas en présence d'un léger excès de réactif; la résistance se remet à croître avec le temps, ce qui signifie que l'acide en excès entre en réaction pour former une autre combinaison insoluble; en même temps le précipité devient jaune et se dépose au fond du vase; il présente alors les caractères de la combinaison décrite par Javillier,

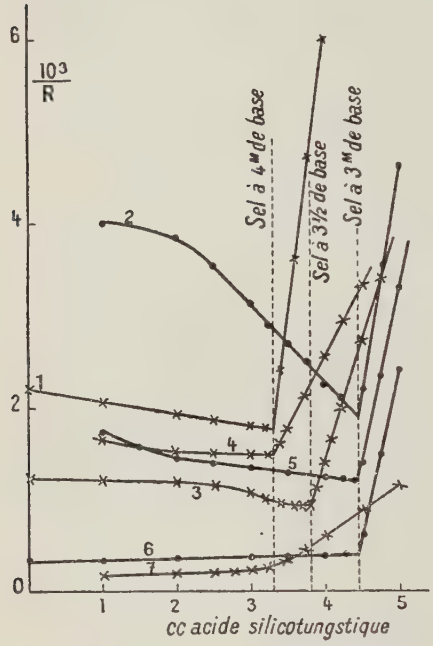


Fig. 1.

1, pyramidon,
2, pipérazine,
3, brucine,
4, novocaïne,
5, nicotine ou spartéine,
6, cinchonine ou quinine,
7, brucine (alcool).

Etudions la réaction de transformation :

$$3(SiO_2 12WO_3 2H_2O)4B + \text{ac. silicotungstique} \rightarrow 4(SiO_2 12WO_3 2H_2O)3B.$$

A cet effet, nous utilisons 30 cm³ d'eau + 25 cm³ d'une solution à 9,28 g. de pyramidon par litre; on verse à l'aide d'une microburette l'acide silicotungstique dans la solution, dont on note λ en fonction du nombre de centimètres cubes d'acide versé; lorsqu'on a ajouté 3,30 cm³ d'acide, il y a augmentation brusque de λ et l'examen des quantités utilisées montre qu'on a formé ainsi le sel tétrabasique. On ajoute alors vivement 0,23 cm³ d'acide (de cette façon on a un excès de sel à 4 mol. de base) : λ augmente évidemment, de cette façon, mais sa valeur ne se maintient pas : il se remet à décroître; nous notons sa valeur en fonction du temps.

La courbe montre que la réaction est d'un type nettement autocatalytique : nous sommes donc amené à la représenter par une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = Kx^p(\omega - x)^q.$$

En essayant diverses valeurs de p et q, on remarque, que seule l'hypothèse $p = q = 1$ permet de rendre compte des faits expérimentaux. On obtient alors :

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{K}x(\omega - x)$$

$$\mathrm{K}t = \int_0^x \frac{dx}{x(\omega - x)} \text{ (puisque } x = 0 \text{ pour } t = 0)$$

et

$$\omega \mathrm{K}t = \log \frac{x}{a - x},$$

ou :

$$\omega \mathrm{K}t = \log \frac{\lambda_i - \lambda}{\lambda - \lambda_f}.$$

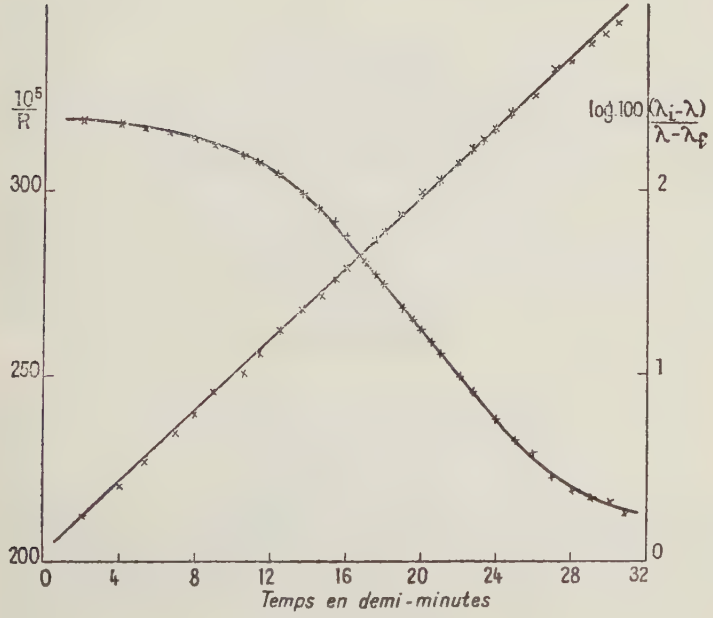


Fig. 2.

Si l'hypothèse faite est correcte, les points obtenus en portant les valeurs de $\log 100 \frac{\lambda_i - \lambda}{\lambda - \lambda_f}$ (le facteur 100 facilite la représentation logarithmique) en fonction de t s'alignent sur une droite (fig. 2). En fait, l'accord est très satisfaisant sauf au début, à cause de l'erreur

commise sur t qui provient du fait que, lorsqu'on vient d'ajouter l'acide au liquide, il faut l'agiter, si bien que l'instant O est mal défini, et sauf à la fin, car λ_f est mal déterminé, si bien que pour les valeurs de λ voisines de λ_f, l'erreur commise sur $\lambda - \lambda_f$ est grande ; ces remarques sont valables pour les études de vitesses qui suivront celle-ci.

Enfin on notera : dans le cas étudié actuellement que la vitesse doit être en réalité de la forme : $K(x + \varepsilon)(\omega - x)$, ε exprimant la vitesse au départ qui n'est évidemment jamais rigoureusement nulle. Sur la courbe représentant x (et par conséquent $\lambda_i - \lambda$) en fonction de t on devrait constater un point d'inflexion pour $x = \frac{\omega - \varepsilon}{2}$, le fait que ce point d'inflexion ait lieu sensiblement pour $x = \frac{\omega}{2}$ montre que ε est très faible, mais il est facile de voir que pour les très faibles valeurs de x (donc de t), la loi primitivement adoptée, et qui ne tenait pas compte du terme ε, est en défaut.

En définitive nous avons montré l'existence d'un sel normal tétrabasique de pyramidon difficile à isoler à cause de sa nature colloïdale et de son instabilité, car, en présence d'un faible excès d'acide, il se transforme suivant une loi de vitesse bien déterminée, en sel tribasique.

Notons que Bertrand (1) avait également obtenu un sel tribasique de caféine ; par analogie avec ce qui a lieu pour le pyramidon nous fûmes amené à prévoir la formation préalable d'un sel tétrabasique ; nous n'avons pu déceler la formation d'un tel sel par la méthode utilisée pour le sel de pyramidon parce que le silicotungstate de caféine est trop soluble, mais North-Beal l'ont isolé (15).

Sels de quinine et cinchonine.

Javillier-Guérithault (7) préparèrent le sel à 2 mol. de quinine (la quinine est en effet dibasique) et appliquèrent sa formation au dosage de cet alcaloïde. North-Beal (15) ont préparé un sel analogue de cinchonine. Ces sels se forment en milieu légèrement chlorhydrique. Nous avons recherché si des sels plus basiques se formaient lorsqu'on n'emploie aucun excès d'acides silicotungstique ou chlorhydrique. Nous avons opéré comme pour le pyramidon ; nous avons réalisé des solutions renfermant 1 millimolécule d'alcaloïde pour environ 100 cm³ de liquide ; comme la substance est peu soluble dans l'eau, on la dissout dans 30 cm³ d'alcool, et complète à environ 100 cm³ avec de l'eau.

L'augmentation de λ se produit après l'addition de 4,45 cm³ d'acide, ce qui correspond à un sel tribasique : il n'y a pas d'indice de forma-

tion de sel tétrabasique. Le précipité est blanc et colloïdal, et la liqueur a l'apparence du lait ; l'augmentation de λ ne se maintient pas ; cette quantité se met à décroître très rapidement, en même temps que le précipité jaunit.

Le résultat des mesures de λ en fonction de t montre que la vitesse de réaction : $2(SiO_2, 12WO_3 2H_2O)3B$ (*) + ac. silicotungstique → $3(SiO_2 12WO_3 2H_2O)2B$ est de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = K(\omega - x)^2.$$

Une intégration simple donne $t - t_0 = \frac{K}{\omega - x}$: donc, en portant en ordonnées $\frac{1}{\lambda - \lambda f}$ en fonction de t, les points expérimentaux doivent se placer sur une droite.

La figure 3 montre que la loi proposée se trouve bien vérifiée, sauf au début et à la fin du phénomène, pour les raisons exposées précédemment.

Nous avons ainsi prouvé la formation préalable de sels tribasiques, impossibles à isoler à cause de leur nature colloïdale, et de leur instabilité ; en présence d'un excès d'acide, ils se transforment suivant une loi de vitesse bien déterminée, en sels dibasiques.

Nous avons obtenu des résultats analogues pour la spartéine dont nous n'avons pas figuré la courbe.

Sels de nicotine.

Le sel dibasique a été obtenu par Bertrand-Javillier (2), et a été fréquemment appliqué au dosage de cette base.

Tilici et Cristea (20) en opérant dans des conditions spéciales auraient préparé un sel tétrabasique.

En opérant dans les mêmes conditions que précédemment nous avons obtenu un sel tribasique de même propriété que les précédents.

La loi de vitesse de transformation du sel plus basique en sel moins basique n'est cependant pas la même ; elle est de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = K(\omega - x)$$

d'où :

$$t - t_0 = - K \log (\omega - x).$$

(*) Il est toujours bien entendu que nous opérons en présence d'un excès du silicotungstate le plus basique.

En portant en ordonnées $\log(\lambda - \lambda_f)$ en fonction de t, les points expérimentaux s'alignent de façon satisfaisante sur une droite (fig. 3).

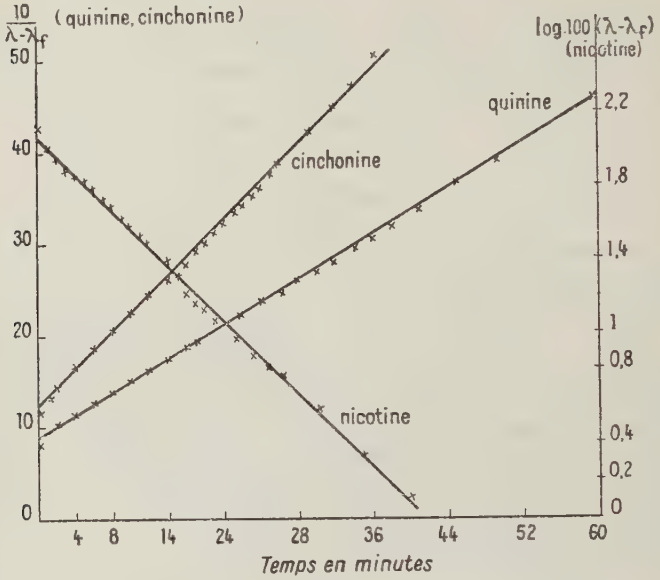


Fig. 3.

Autres sels.

En nous plaçant dans des conditions identiques à celles qui donnent naissance aux sels dibasiques de quinine nicotine nous avons obtenu un sel dibasique de pipérazine :

$$(SiO_2 12WO_3 2H_2O)2B,\ 3H_2O).$$

Trouvé : Perte avant 110° : 1,61 o/o. Perte entre 110° et 380° : 0,1 o/o. Calculé : 1,73.

Trouvé : Perte au-dessus de 380° : 6,10 o/o. Calculé : 6,69.

(Ces pertes ont été déterminées à la balance de Guichard).

Nous avons, par contre, mis en évidence un sel tribasique en nous plaçant dans les mêmes conditions que pour la quinine et la nicotine (fig. 1).

Contrairement aux bases précédentes, la base de la novocaïne donne bien un sel dibasique proposé par Valette (21) pour le dosage de la novocaïne, mais dans les conditions où l'on obtient les sels tri-

basiques de quinine et nicotine, on obtient le sel tétrabasique qui présente la particularité d'être rose (1), alors que le sel acide est blanc (fig. 1).

Alors qu'il nous a été permis d'étudier par conductibilité les transformations des sels tribasiques de quinine, nicotine, cinchonine, ou du sel tétrabasique de pyramidon en sels plus acides, en ajoutant un léger excès d'acide, nous noterons que cela ne nous fut pas permis pour les sels de pipérazine et novocaïne : un léger excès d'acide ajouté au sel le plus basique produit une augmentation de λ, qui se maintient rigoureusement par la suite : c'est sans doute en présence d'acide chlorhydrique ou d'électrolytes que la transformation peut avoir lieu.

Les tentatives pour préparer le sel de benzidine n'ont pas abouti, à cause de la réduction de l'acide, qui se traduit par une coloration bleue du précipité.

Nous avons observé, en ce qui concerne l'ésérine, des faits analogues à ceux observés pour la base de la novocaïne ; le sel à 2 mol. d'ésérine avait déjà été décrit (12), c'est celui qui se forme normalement ; il est curieux de noter que la généserine ne donne qu'un sel à 4 mol. de base (16).

Enfin les essais effectués avec de la brucine montrent qu'en milieu alcoolique, le sel renferme 4 mol. de base (fig. 1) en accord avec le résultat de Heiduschka-Wolff (5), alors qu'en milieu aqueux, il en renferme 3 1/2 : Stuber-Kljatshkina (19) trouvent un chiffre identique pour la strychnine, mais pour la brucine, Kljatschkina-Strugadski (11) prétendent qu'en solution neutre le sel renferme 4 mol. de base, ce ne serait qu'en présence de faibles quantités d'acide chlorhydrique que le sel à 3 1/2 mol. se formerait. Quoi qu'il en soit la possibilité de formation de sels à 3 1/2 mol. de base semble démontrée (fig. 1).

CONCLUSION

Nous avons montré l'existence de silicotungstates plus riches en base que ceux obtenus ordinairement. Leur obtention est possible à condition d'opérer sans excès d'acide silicotungstique ou d'acide étranger. Ils se transforment facilement en sels plus riches en acide, très souvent par le moindre excès d'acide, suivant des lois de vitesse bien déterminées de la forme :

$Kx(\omega - x)$: pyramidon.
$K(\omega - x)^2$: quinine, cinchonine, spartéine.
$K(\omega - x)$: nicotine.

(1) Valette avait d'ailleurs constaté que lorsqu'on précipite la novocaïne par le réactif silicotungstique, le précipité, d'abord rose, devient blanc ensuite.

La proportionnalité à $(\omega - x)$ est normale ; la proportionnalité à x (pyramidon) est l'indice d'une réaction catalysée et l'absence d'exposant fractionnaire de x semble s'accorder avec l'hypothèse d'un accroissement en volume des germes.

La proportionnalité à $(\omega - x)^2$ est moins facile à expliquer : on peut néanmoins mettre en œuvre certaines hypothèses à cet effet, mais elles manquent de confirmation, et nous ne nous y étendrons pas.

On remarquera la fréquence des sels à 3 mol. de base, probablement parce que les sels à 4 mol. sont trop instables en raison du volume de la base : parmi les premiers, les uns sont stables (pyramidon, caféine) ; les autres, appartenant à des bases divalentes (quinine, nicotine) tendent à se transformer en sels à 2 mol. dans lesquels 1 mol. de base sature 2 acidités.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bertrand. — *Bull. Soc. chim. France*, **21** (1899), 434
2. Bertrand-Javillier. — *Bull. Sciences pharm.*, **16** (1909), 7.
3. Ecalle. — *J. Pharm. chim.*, **14** (1901), 97.
4. Goris-Liot. — *Bull. Sciences pharm.*, **31** (1924), 379.
5. Heiduschka-Wolff. — *Schweiz. apoth. Zeits.*, **58** (1920), 213.
6. Javillier. — *Bull. Sciences pharm.*, **17** (1910), 315.
7. Javillier-Guérithault. — *Bull. Sciences pharm.*, **18** (1911), 93.
8. Javillier. — *Bull. Sciences pharm.*, **19** (1912), 317.
9. M. et Mme Kahane. — *Bull. Soc. chim. France*, **49** (1931), 557.
10. M. et Mme Kahane. — *Bull. Soc. chim. France*, **3** (1936), 621.
11. Kljatschkina-Strugadski. — *Arch. pharm.*, **267** (1929), 177.
12. Kljatschkina-Strugadski-Silberg. — *Bull. chim. pharm. russe* (1931), 203.
13. Malaprade. — *Ann. chimie*, **11** (1929), 180.
14. Mascré. — *Bull. Sciences pharm.*, **37** (1930), 214.
15. North-Beal. — *J. Amer. pharm. Ass.*, **13** (1924), 889.
16. Polonovski-Cappelaere. — *J. Pharm. chim.*, **14** (1931), 328.
17. Santos. — *Proc. roy. Soc.*, **150** (1935), 309.
18. Souchay. — *Bull. Soc. chim. France*, **9** (1942), 289.
19. Stuber-Kljatschkina. — *Arch. pharm.*, **266** (1928), 33.
20. Tilici-Cristea. — *Z. untersuch. lebensmittel*, **76** (1938), 44.
21. Valette. — *Bull. Sciences pharm.*, **40** (1933), 28.
22. Wyrouboff. — *Bull. Soc. franç. minér.*, **19** (1896), 209.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 557, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS. BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 655. — 4-1947.

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE, LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ET L'ACTIVITÉ THÉRAPEUTIQUE DE QUELQUES AZOIQUES DÉRIVÉS DU BENZÈNE

Par Mlle Viviane HAMON

INTRODUCTION

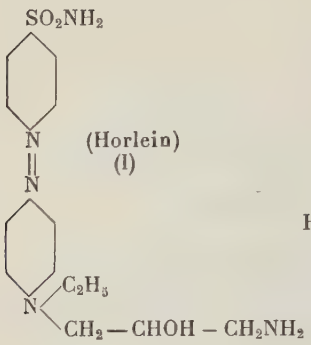
On sait que toutes les propriétés des molécules, propriétés physiques, chimiques, physiologiques, dépendent de la structure des molécules, c'est-à-dire de la façon dont les atomes sont assemblés dans l'édifice moléculaire. Les influences de la nature et de la position des groupes fonctionnels sur la structure moléculaire peuvent se transmettre par chaîne, mais aussi par des actions électrostatiques qui s'exercent dans l'espace, d'où le rôle possible de la configuration spatiale.

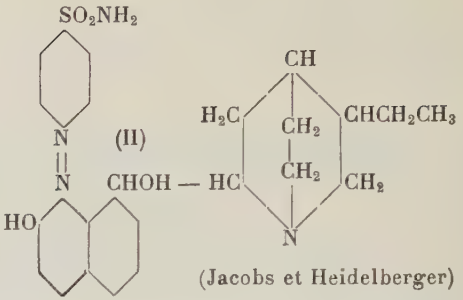
L'étude de ces relations représente un travail immense. Nous nous sommes bornée à quelques aspects de cette question dans le domaine des dérivés azoïques aromatiques.

L'utilisation des matières colorantes azoïques comme agents thérapeutiques remonte à 1904 lors de la publication des travaux d'Ehrlich et Shiga sur le rouge de Trypan, azoïque dérivé de la benzidine. Ils mirent en évidence son activité contre les maladies à protozoaires. Ehrlich signala la très faible activité trypanocide de la Chrysoïdine.

Après les travaux d'Ehrlich et Shiga, Nicolle et Mesnil, en 1906, firent une étude très complète des dérivés azoïques de la benzidine dont un certain nombre présentaient une activité trypanocide.

En 1913 Lockmann et Ulrich ont confirmé l'activité bactéricide de quelques dérivés azoïques sulfamidés (I, II) dont l'action sur les bactéries à Gram-négatif avait été mise en évidence par Fairbrother et Renshaw.



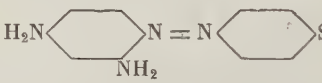


(Jacobs et Heidelberger)

Eisenberg (1) en 1913 a trouvé que la Chrysoïdine a une action bactéricide *in vitro*. En 1919 Jacobs et Heidelberger ont montré l'action bactéricide *in vitro* de la sulfamido-azo-hydrocupréine.

Entre 1919 et 1930 d'autres colorants azoïques dérivés de la pyridine, tel que le pyridium décrit en 1913 par Tchitchibabin et Zeide (2), furent utilisés comme antiseptiques urinaires. Le pyridium a une action bactéricide vis-à-vis du staphylocoque.

Mais c'est en 1930 que la découverte de Domagk (3) amena un renouveau de l'emploi des matières colorantes en chimiothérapie. Après avoir étudié systématiquement toute une série de colorants azoïques du type de la Chrysoïdine, il publia les résultats obtenus avec un azoïque préparé synthétiquement par les chimistes Mietzsch et Klarer : la sulfamidochrysoïdine (4 sulfamido-2′-4′ diamino-azobenzène) ou Prontosil.



Cet azoïque possède la propriété de protéger la souris contre une infection streptococcique mortelle pour les témoins, mais il était inactif *in vitro* sur les germes microbiens.

Ces expériences furent confirmées par Levaditi et Vaisman (4), Nitti et Bovet (5), Colebrook et Kenny (6).

Dans leur beau travail sur les Matières colorantes azoïques Nicolle et Mesnil avaient établi un certain nombre de points concernant les rapports entre la constitution chimique de ces corps et leurs propriétés thérapeutiques. D'après ces résultats les auteurs allemands attribuèrent à la fonction azoïque le rôle essentiel dans les propriétés antibactériennes des produits de la série du Prontosil.

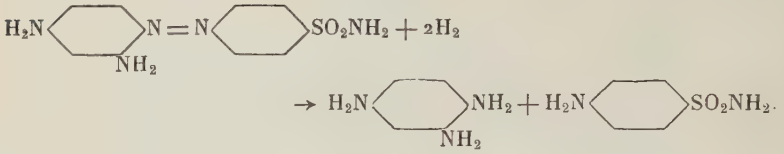
Ce sont M. et Mme J. Tréfouël, Nitti et Bovet (7) qui ont montré que la présence d'une fonction azoïque n'était pas nécessaire et que la partie active de la molécule était le para-aminobenzènesulfamide, qui, lui, est actif *in vitro* sur un grand nombre de germes (streptocoque hémolytique, pneumocoque, méningocoque, etc.). Ces auteurs ont tout d'abord étudié un certain nombre de dérivés de la sulfamidochrysoïdine en faisant varier la nature et la position des groupements du noyau benzénique qui ne contient pas la fonction sulfamide : ils constatèrent avec surprise que tous ces nouveaux corps possédaient des propriétés thérapeutiques analogues à celles du Prontosil. Par contre, les moindres modifications apportées au noyau possédant la fonction sulfamide bouleversait l'activité thérapeutique : ils émirent alors l'hypothèse que ce noyau était la partie importante de la molécule, ce que confirma la suite de leurs recherches. Le remplacement de la fonction sulfamide par une fonction acide arsinique ou sulfonique supprimait toute activité sur les bactéries. Sur 116 azoïques essayés, 28 se montrèrent actifs : c'était ceux où la structure du premier noyau benzénique était respectée. Les auteurs conclurent que ce noyau devait être le support de l'activité thérapeutique. Connaissant la fragilité de la liaison azoïque ils pensèrent que cette liaison pouvait être coupée dans l'organisme animal en libérant deux nouvelles molécules, dont l'une, le *p*-aminophénylsulfamide, devait être seule active. L'essai expérimental du *p*-aminophénylsulfamide confirma cette conception.

Cette hypothèse a été vérifiée par de nombreux auteurs qui ont montré l'activité antibactérienne du *p*-aminophénylsulfamide : en France, Goisselet, Despois, Gailliot, Mayer (8) ; en Angleterre, Colebrook et Kenny (6), Buttle, Gray et Stephenson (9) ; et en Amérique, Long et Bliss (10). L'action antibactérienne des dérivés de la sulfamidochrysoïdine n'est donc pas liée à la présence de la fonction azoïque. La vérification de l'hypothèse de Tréfouël et ses collaborateurs sur le mode d'action de la sulfamidochrysoïdine par sa coupure dans l'organisme avec libération de *p*-aminophénylsulfamide a été faite par Fuller (11) et Marshall (12) qui ont pu isoler et doser le *p*-aminophénylsulfamide dans le sang, le liquide céphalo rachidien, et l'urine d'animaux ayant reçu du Prontosil.

D'autre part, le Prontosil, décrit par Domagk, et les azoïques analogues, ne sont pas actifs sur les bactéries *in vitro* ; mais si on les réduit préalablement il y a libération de *p*-aminophénylsulfamide et ils deviennent bactéricides *in vitro* : Bliss et Long (13), Colebrook, Buttle et O'Meara (14). Ces auteurs ont montré que le sang d'animaux traités par le Prontosil acquiert des propriétés bactéricides.

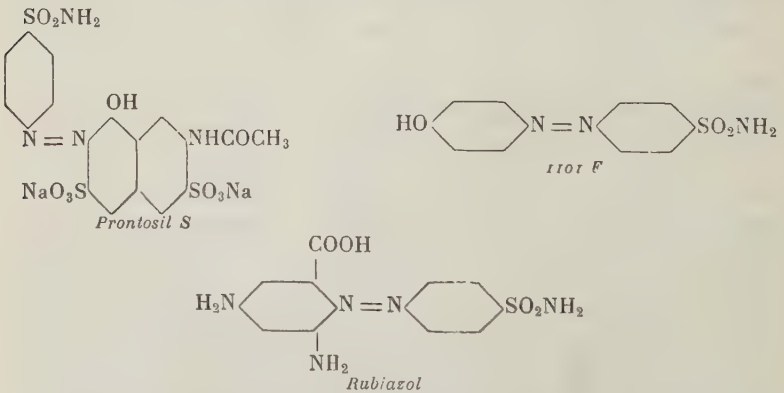
Un autre argument en faveur de la coupure des azoïques dans l'organisme avec formation d'amines aromatiques a été fourni par Nitti et Bovet (15), qui ont montré que la sulfamidochrysoïdine provoque des

phénomènes d'ordre allergique et que cette sensibilisation est imputable au triaminobenzène libéré lors de la coupure de la sulfamidochrysoïdine :



En 1911 Sisley et Porcher (16) avaient déjà montré que la liaison —N=N— pouvait être réduite dans l'organisme. En faisant ingérer de l'Orangé I à un chien ils ont pu caractériser dans l'urine les deux amines provenant de la réduction. D'après ces auteurs, les azoïques administrés par voie sous-cutanée ne sont pas réduits.

Afin de soumettre leur hypothèse concernant la coupure des dérivés azoïques du sulfamide dans l'organisme au contrôle expérimental, les mêmes auteurs : J. Tréfouël, T.-J. Tréfouël, Nitti, Bovet et Hamon (17) ont étudié le rapport entre la vitesse de réduction des matières colorantes et leurs propriétés thérapeutiques. Ce travail montrait qu'il existait pour les azoïques des vitesses de réduction très variables suivant leur nature chimique, et que l'activité thérapeutique était liée à cette plus ou moins grande facilité de coupure. L'étude a porté sur le Prontosil S, le 1 101 F et le Rubiazol (azoïque IV de Girard). Ces trois

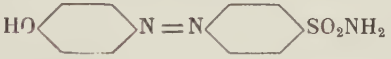


produits sont réduits rapidement, en 2 heures environ, en *p*-aminophénylsulfamide et amine aromatique. Ils agissent par libération d'une partie active. Au contraire, le rouge Congo, le bleu de Trypan et l'Afridol violet, dérivés de la benzidine, ne sont réduits qu'en 11 heures

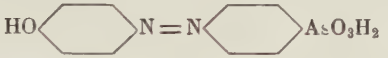
au minimum et non complètement. Or ces derniers azoïques agissent sur les trypanosomes par l'ensemble de leur molécule. Dans le premier cas c'est la rapidité de la réduction qui conditionne l'activité et, dans l'autre cas, la réduction ne fait que diminuer l'action thérapeutique.

Ces réductions *in vitro* furent effectuées, soit par de la cystéine au bain-marie à 95°, soit par réduction catalytique au noir de platine dans l'électrode à hydrogène de Lecomte du Noüy.

Notre travail a été inspiré par ces recherches et nous avons poursuivi ces études de vitesse de réduction d'azoïques dérivés de l'azobenzène avec le nickel de Raney comme catalyseur. C'est en étudiant les vitesses de réduction des dérivés azoïques du *p*-aminophénylsulfamide et de l'acide *p*-aminophénylarsinique (7) avec un ou plusieurs groupe-

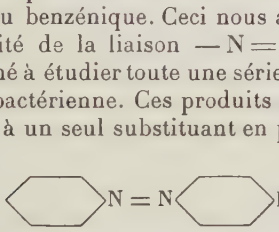


et :



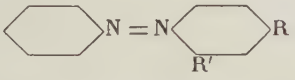
ments sur le noyau phénolique, que nous avons observé l'importance de la position et de la nature des groupements substitués dans le noyau benzénique. Ceci nous a conduite à envisager la question de la labilité de la liaison —N=N— de façon plus générale et nous a amené à étudier toute une série de corps dénués d'activité thérapeutique antibactérienne. Ces produits sont des dérivés de l'azobenzène :

1) à un seul substituant en para ou en ortho, de la forme :



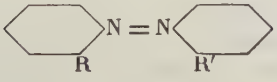
(R = OH, OCH_3, OC_2H_5, $OCOCH_3$, CH_3)

2) à deux substituants en *para* et *ortho* sur le même noyau, de la forme :

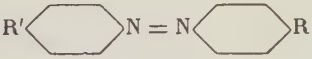


(R et R' étant semblables ou différents (OH, OCH_3, COOH, CH_3, $OCOC_6H_5$, etc.))

3) avec des substituants sur chacun des noyaux benzéniques en ortho ou en para, formule :

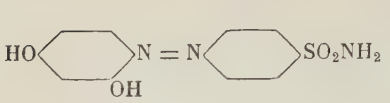


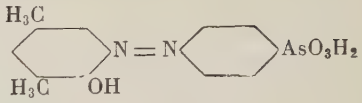
et



(R, R' = OH, OC_2H_5, COOH...) (semblables ou différents) ;

4) produits avec plus de deux substituants tels que :

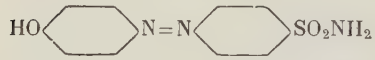


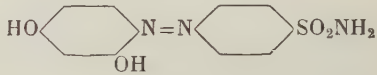


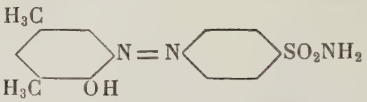
Tous ces produits ne présentent pas les mêmes caractères de solubilité aussi avons-nous employé différents solvants : alcool absolu ou à 50 o/o, benzène et solutions alcalines. Comme ce sont des mesures comparatives, chaque série étudiée a été réduite dans le même milieu.

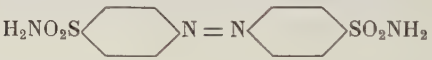
Nous verrons d'autre part que la nature du milieu a une influence sur la vitesse de réduction de la fonction — N = N — suivant la structure de l'azoïque.

Parmi tous les produits étudiés au point de vue de la réactivité chimique, quelques-uns seulement présentent une activité thérapeutique, ce sont naturellement les dérivés du *p*-aminophénylsulfamide.









Nous traiterons dans un chapitre spécial les rapports entre l'activité antibactérienne et la vitesse de réduction.

Nous avons rappelé au début de cet exposé la dépendance qui existait entre la structure et la réactivité chimique ; à cette relation on peut en adjoindre une troisième, celle qui lie les spectres d'absorption à la structure. On sait en effet que le comportement chimique des atomes dépend des électrons de valence, électrons de la couche plus externe (électrons π et σ de la nomenclature actuelle). D'autre part, il semble admis que l'absorption dans le cas des radiations de l'ultra-violet et du visible est conditionnée par les électrons de valence des atomes de la molécule. Ce sont eux qui constituent les vibrateurs électroniques qui entrent en résonance avec les ondes qui guident les photons. Il s'ensuit qu'un lien étroit existe entre la structure des molécules, leur comportement chimique et leur spectre d'absorption.

Mme Ramart (18) a fait en 1942 un exposé d'ensemble sur cette question, montrant les relations de structure, de réactivité chimique et

d'absorption des molécules pour un grand nombre de corps organiques. Ses travaux l'ont conduite à l'énoncé de certaines règles qui ne peuvent s'appliquer qu'aux corps à structure simple (séries homologues ne contenant qu'un groupe fonctionnel, dérivées des cyclanes). Dans la série des azoïques aromatiques, corps à structure compliquée que nous avons étudiés, nous ne pourrons observer que certaines relations sans pouvoir établir de règles générales.

Dans notre travail les variations de vitesse de réduction observées, lors du déplacement ou de l'adjonction de groupes fonctionnels autour de la liaison — N = N — sont une indication du changement de la réactivité de la molécule. Etant donné la complexité des phénomènes de réduction catalytique par suite des différentes phases que cette réaction comporte, on ne peut être que circonspect dans l'interprétation des mesures de vitesse. En effet l'hydrogénation proprement dite est précédée d'une adsorption de la molécule sur le catalyseur et suivie d'une désorption des molécules une fois hydrogénées, chacune de ces phases ayant sa propre vitesse. La vitesse de réduction mesurée par le volume d'hydrogène absorbé en un temps donné est la résultante des vitesses de ces trois phases.

Nous avons étudié comment varient les spectres d'absorption, la vitesse d'hydrogénation et l'activité bactéricide d'un grand nombre de composés azoïques, suivant le nombre, la nature et la position des éléments ou des radicaux fixés sur les noyaux aromatiques.

Tous les dérivés de l'azobenzène à substituants sur un seul des noyaux benzéniques ont été préparés et soumis à l'analyse spectrale dans le laboratoire de Mme Ramart (recherches inédites). Ayant été synthétisés en vue d'études spectrographiques, ils sont très purs. Les autres dérivés ont tous été synthétisés au laboratoire de Chimie thérapeutique ; quelques-uns étaient déjà connus, d'autres (les dérivés arsénicaux en particulier) n'avaient jamais été préparés.

L'exposé de ce travail comprend quatre chapitres :

I. — Détermination des vitesses de réduction.

II. — Etude des spectres d'absorption.

III. — Etude de l'activité thérapeutique.

IV. — Considérations générales sur la structure, le comportement thérapeutique et l'absorption des corps étudiés.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATION DES VITESSES DE RÉDUCTION

Nous n'avons trouvé que peu de travaux sur les réductions catalytiques des matières colorantes azoïques ; par contre il existe un grand nombre de publications sur les réductions catalytiques des dérivés nitrés du benzène, dans lesquelles les dérivés azoïques et hydrazoïques sont signalés comme produits secondaires de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en amines.

La première réduction catalytique d'un azoïque a été effectuée par Sabatier et Senderens (19) en 1906, à 290° en présence de nickel ; ils ont obtenu principalement de l'aniline.

Skita (20), en 1912, a effectué la réduction de l'azobenzène en présence de palladium colloïdal.

Brochet (21) signale en 1922 que les composés azoïques peuvent être réduits par catalyse avec le nickel.

Plus tard, Andrew et Lowy (22) ont réduit des composés azoïques avec le platine ou le nickel comme catalyseur. Ils ont trouvé que la catalyse par le platine à basse température donne principalement de l'hydrazobenzène et qu'en présence de nickel l'hydrogénation se fait jusqu'au stade amine.

Whitmore et Revukas (23) ont effectué des réductions d'azoïques avec le nickel comme catalyseur et ont obtenu les amines correspondantes.

Adkins (24) signale la réduction de la liaison azoïque en présence de nickel de Raney pour quelques azoïques dont l'azobenzène et le méthyle orange jusqu'au stade amine.

A. Cook (25) a effectué la réduction de l'azobenzène en solution alcoolique en présence de l'oxyde de platine et il obtint surtout de l'hydrazobenzène.

Ces travaux montrent que le terme de la réduction est variable suivant le catalyseur employé. Les catalyseurs d'hydrogénation n'ont pas tous la même activité, certains, tels que le platine et le palladium fournissent principalement des hydrazoïques, et d'autres, tel que le nickel, catalysent la réaction jusqu'au stade amine.

Le nickel est employé depuis fort longtemps comme catalyseur de réduction. De nombreux chercheurs se sont employés à améliorer les techniques de préparation du nickel depuis les travaux de Sabatier et Senderens. C'est en 1924 que Raney décrivit une nouvelle méthode de préparation du nickel et c'est Adkins (26) qui en a montré la très

grande activité. Dans son livre (24) il note que le nickel de Raney est le catalyseur de choix pour l'hydrogénation des doubles liaisons.

Dans son étude sur le nickel de Raney, R. Paul (27) donne un aperçu des conceptions actuelles sur la catalyse hétérogène. L'activité catalytique n'a lieu que sur certains points de la surface du catalyseur appelés « centres actifs ». Les trois phases de l'hydrogénation se font au niveau de ces centres actifs : 1° Adsorption de l'hydrogène moléculaire et de l'accepteur d'hydrogène au contact des centres actifs. 2° Activation de la molécule et réaction avec H_2. 3° Désorption des molécules hydrogénées, ce qui permet à d'autres molécules de venir au niveau des centres actifs.

La vitesse de l'hydrogénation dépend des vitesses de ces trois phases. Par sa structure et ses propriétés le nickel de Raney est à même de réduire au minimum la durée de ces phases : centres actifs nombreux, grande affinité pour les molécules renfermant des liaisons multiples ; facilité de désorption des molécules saturées. Ce dernier caractère est assuré par la faible affinité du nickel de Raney pour les corps saturés et une bonne conductibilité thermique.

L'hydrogénation proprement dite se fait pendant la deuxième phase. On ne connaît pas le mécanisme intime de l'activation. Des théories ont été proposées : résonance entre les vibrations électroniques de l'atome catatyseur et celles du groupement réactif de la molécule ; échange électronique entre les catalyseurs et les réactants-Rideal (28).

Ce rapide exposé sur les phénomènes principaux de la catalyse hétérogène met en évidence quelques-uns des facteurs qui auront un rôle important à jouer au cours des mesures de vitesse de réduction.

Berkmann, Morell et Egloff (29), dans leur livre *Catalysis* font une étude très complète des phénomènes intervenant dans la catalyse. Tout ce qui a une action sur la vitesse d'adsorption aura une influence sur la vitesse de réduction : température, agitation, propriétés physiques et chimiques du solvant, nature polaire du solvant, influence des propriétés électriques du catalyseur et de l'accepteur d'hydrogène. D'où le rôle de la structure de la molécule à hydrogéner.

Des auteurs ont émis des doutes sur la possibilité d'établir des rapports précis entre la structure de la molécule et sa vitesse d'hydrogénation. Adkins (24) signale la difficulté de comparer les vitesses de réduction des neuf phényléthanes. Il faut noter que, dans ce cas, les volumes d'hydrogène à fixer sont très différents.

G. Vavon (30) pense que la réaction d'hydrogénation proprement dite qui se fait dans la deuxième phase ne peut être mesurée directement et que la première ou la troisième phase peuvent imposer leur vitesse au phénomène que l'on mesure, c'est-à-dire le volume d'hydrogène absorbé. Il préconise l'emploi d'une méthode de comparaison avec un corps étalon convenablement choisi.

Ces données très générales sur les hydrogénations catalytiques hété-

rogènes nous ont guidée dans notre travail expérimental et nous permettront de donner quelques interprétations lors de la discussion des résultats expérimentaux.

Nos expériences ont porté sur la réduction en présence de nickel de Raney de dérivés azoïques de la série benzénique avec une seule liaison —N=N—. Pour tous les corps étudiés il y a donc absorption du même volume d'hydrogène pour une réduction complète. Les seules variables seront les modifications de structure des molécules considérées.

Mais, dans certains cas, on ne pourra déterminer par ces mesures si le changement de vitesse indique une variation de la labilité de la liaison azoïque ou une variation de la vitesse d'adsorption du produit sur le catalyseur. Cette adsorption différente peut être due à un changement de polarité survenant à la suite du blocage, de l'addition ou du déplacement d'un groupe fonctionnel.

L'étude des spectres d'absorption de ces produits nous permettra peut-être de voir dans quels cas ces modifications de structures sont accompagnées de changement électronique autour de la liaison —N=N—.

Avant d'aborder les résultats expérimentaux nous dirons quelques mots de l'appareillage, des conditions expérimentales, du catalyseur, et des solvants employés. Puis nous étudierons les vitesses de réduction de l'azobenzène et de quelques dérivés mono-substitués, di-substitués et poly-substitués.

Appareillage et technique expérimentale.

Les réductions sont faites à la pression ordinaire et à la température du laboratoire (19°-26°). Nous n'avons pas observé de variations dues à ces différences de température, d'une saison à l'autre, au delà des erreurs expérimentales.

L'appareil (photo) dans lequel s'effectue la réduction consiste en un récipient en verre A, muni de deux tubulures avec robinet, et d'un bouchon rodé; la capacité est d'environ 130 cm³. Cet appareil est fixé sur un support animé d'un mouvement de va-et-vient dont la vitesse est réglable par un rhéostat. L'une des tubulures B du vase à hydrogéner A est reliée à une éprouvette de 100 cm³ C graduée en centimètres cubes par un tube en caoutchouc. Avant d'introduire la solution du corps dans l'appareil on vérifie son étanchéité, puis on purge l'appareil de tout l'air en faisant passer un courant d'hydrogène assez rapide. On introduit ensuite la solution du produit et le catalyseur par la deuxième tubulure du vase, D; enfin on balaie une dernière fois avec un courant d'hydrogène. On ferme le robinet et l'on met le récipient en relation avec l'éprouvette graduée C. L'appareil est agité. Cette éprouvette est

reliée à un récipient E contenant de l'eau dont le niveau inférieur est à une distance d'environ 10 cm. au-dessus de l'éprouvette C. Au départ l'éprouvette est presque entièrement remplie d'hydrogène; à mesure que H_2 est absorbé le niveau monte dans l'éprouvette graduée C. Le volume de H_2 absorbé est égal à l'augmentation du volume de l'eau dans l'éprouvette. Les lectures sont faites toutes les 5 minutes. La pression de H_2 dans l'éprouvette est donc égale à la pression atmosphérique augmentée de la pression exercée par une colonne de 15 cm. d'eau environ, différence des niveaux d'eau dans le vase E et l'éprouvette C.

Nous avons employé une quantité de substance égale au millième d'une molécule. Le poids de catalyseur a varié de 180 mg. à 400 mg. en suspension dans 1 à 2 cm^3 d'eau et le volume total, solution du produit et du catalyseur, est de 30 cm^3.

Lecture des volumes d'hydrogène absorbé.

L'hydrogénation complète d'une molécule d'azoïque, avec formation d'amine, nécessite $2H_2$, soit 44,8 litres d'hydrogène. Un millième de molécule nécessitera 44,8 cm^3.

Or dans le volume lu sur l'éprouvette graduée, il y a trois corrections à faire :

1° Il faut tenir compte du volume H_2 absorbé par le nickel seul. Ce volume, déterminé séparément, doit être retranché ; il varie de 3 à 7 cm^3 suivant le catalyseur et les solvants employés.

2° A l'intérieur de l'éprouvette graduée se trouve un tube de verre T en relation, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, avec la cuve à hydrogéner, ce tube va jusqu'à l'extrémité de l'éprouvette graduée renversée. Ce tube T occupe un certain volume de l'éprouvette. Une longueur de 10 cm. de ce tube de verre déplace 1 cm^3 d'eau ; il faut donc retrancher 10 o/o du volume.

3° La troisième correction à effectuer vient de ce que la pression dans l'éprouvette graduée n'est pas identique à la pression atmosphérique mais est augmentée de la pression exercée par la différence des niveaux.

Les calculs faits en tenant compte de ces corrections et des conditions expérimentales de différence de pression et d'humidité du volume gazeux nous ont donné, dans une expérience sur la réduction du *p*-oxyazobenzène, une absorption de 44,07 cm^3 au lieu de 44,8 d'après la théorie.

Nous n'avons pas effectué ces corrections pour toutes les lectures. En effet ce qui nous importe le plus c'est l'allure générale de la courbe ; sur les figures nous avons porté directement en ordonnée les volumes lus.

Le catalyseur.

Nous n'avons pas préparé nous-même le nickel de Raney. Il provient de Prolabo et est conservé sous eau ou alcool. Nous l'avons lavé plusieurs fois mais la solution surnageante reste toujours alcaline par suite de la désorption de NaOH retenue par le nickel lors de sa préparation. Ce fait a été signalé par Delépine et Horeau (31). La concentration de la suspension de nickel a été calculée de façon que la réduction du produit test se fasse en 40 à 50 minutes au maximum en prenant 1 à 2 cm^3 de cette suspension pour la réduction d'un millième de molécule du produit.

Le poids de nickel contenu dans ce volume de la suspension prélevé le plus rapidement possible après agitation vigoureuse est déterminé par pesée après évaporation du liquide. Pendant tout le temps de l'usage d'une même suspension on peut vérifier ainsi fréquemment sa teneur en nickel.

La même suspension de nickel est employée pour une série de mesures ; si l'on veut passer d'une suspension à une autre, il faudra toujours comparer ces suspensions entre elles par la mesure de vitesse de réduction du produit témoin. Certains échantillons de nickel de Raney nous ont été fournis sous la forme de grains très gros. Nous les avons broyés en les conservant toujours humides ; cela a donné des suspensions très fines, d'une très grande activité.

Nous avons employé une assez forte proportion de catalyseur, approximativement le même poids que le produit à réduire. Si l'on opère avec peu de catalyseur, la vitesse d'hydrogénation diminue et au-dessous d'une certaine vitesse de réduction, les résultats deviennent inconstants et non reproductibles d'une expérience à l'autre. Adkins (24) a mis en évidence les complications des réductions lentes. Plusieurs auteurs ont également employé une forte proportion de catalyseur : Whitmore et Revukas (23): pour l'azobenzène : 15 g. pour 0,05 M de produit. Delépine et Horeau (31) : 4,5 g. de catalyseur pour 0,1 M de substrat. Andrew n'emploie que 1 g. de nickel pour 0,05 M de produit. Adkins (24) donne le rapport de 1 à 15 pour le poids de catalyseur et le poids de substrat mais il signale que plus la quantité de produit à hydrogéner est grande, moins il faut relativement de catalyseur ; pour de faibles concentrations de produit il faut beaucoup plus de catalyseur.

Sauf dans le cas de réduction en milieu benzénique où nous avons employé une suspension alcoolique de nickel de Raney, nous avons toujours usé de suspension aqueuse. Nous avons trouvé qu'à poids égal de catalyseur l'activité était plus grande en suspension aqueuse qu'en suspension alcoolique.

Nous avons conservé des suspensions aqueuses de nickel de Raney

dont l'activité ne changeait pas durant plusieurs mois. Au lieu d'employer une suspension de nickel il pourrait sembler plus précis de peser une quantité déterminée de nickel mais le nickel desséché et remis en suspension dans l'eau n'a plus aucune activité dans les conditions expérimentales.

D'après Bougault (32) le nickel de Raney est gorgé de H_2. Malgré cela le nickel en suspension aqueuse ou alcoolique agité en présence d'hydrogène absorbe un certain volume d'hydrogène (Delépine (31)). Nous avons fait de nombreux contrôles de ce fait dans les différents solvants employés et nous en avons tenu compte dans le calcul du volume réel d'hydrogène absorbé.

Le nickel de Raney est sensible aux poisons mais moins que d'autres catalyseurs. Maxted et ses collaborateurs (33) (34) (35) ont fait de nombreuses recherches sur l'empoisonnement des catalyseurs, dont le nickel, par des substances soufrées. Le soufre et l'arsenic sont des poisons du nickel. Nous reparlerons de cette question lors des mesures de vitesse de réduction des dérivés de l'acide arsinique.

Solvants.

La plupart des substances sont dissoutes dans de l'alcool absolu, mais certains produits n'étant pas solubles dans l'alcool nous avons recherché les milieux où ils étaient le plus facilement solubles. En milieu benzénique, la réduction avec le nickel de Raney se fait beaucoup plus lentement, aussi avons-nous pris dans ce cas un mélange à parties égales d'alcool absolu et de benzène.

Nous avons fait quelques essais avec le dioxane qui est un très bon solvant, mais nous n'en avons pas eu suffisamment pour poursuivre ces mesures.

L'acétone est un bon solvant des azoïques que nous avons étudiés mais dans les conditions expérimentales de pression et de température dans lesquelles nous nous sommes placée, il est lui-même réduit très facilement par le nickel de Raney. Certains produits, insolubles dans les solvants organiques ont été dissous dans de l'alcool, de l'eau et de la soude.

Delépine et Horeau (31) ont observé une action favorisante des alcalis dans certaines hydrogénations par le nickel. Cette action a été signalée par d'autres auteurs pour des réductions effectuées avec des catalyseurs divers. Cake (36) dans l'hydrogénation du glucose au noir de platine et Carothers et Adams (37), dans des réductions d'aldéhydes avec l'oxyde de platine. Pour les dérivés azoïques que nous avons étudiés nous verrons que cette action est variable : elle est positive dans certains cas et négative dans d'autres suivant la nature des groupes fonctionnels introduits dans la molécule azoïque.

L'alcalinité des milieux de réduction a été déterminée au moyen de l'électrode de verre. Nous avons employé cette technique même pour des *p*H au-dessus de 10, bien que cette électrode ne donne des valeurs exactes que pour des *p*H au-dessous de 10, mais l'erreur introduite ne dépasse pas $\pm$ 0,1 *p*H. Les *p*H de ces milieux alcalinisés sont compris entre 11,6 et 12,0.

Les vitesses de réduction de deux ou plusieurs corps ne sont comparées que dans le cas de réduction dans un même solvant à moins que l'on ne veuille déterminer spécialement l'action du solvant.

Résultats expérimentaux.

Etant donnée la petite quantité de produit employé, un millième de molécule, les causes d'erreur étaient fortement augmentées ; il nous a donc semblé utile d'avoir un produit test avec lequel nous avons mis au point la technique et dont la vitesse de réduction constitue le terme de comparaison. Pour ce but nous avons utilisé le p-*oxyazobenzène* qui est réduit totalement en 40 à 50 minutes en solution alcoolique. Il nous a servi à vérifier l'efficacité de chaque nouvel échantillon de catalyseur. La figure 2 donne une idée de la fidélité des mesures faites à des moments différents, les mesures ayant été effectuées à plusieurs mois d'intervalle. Pour le reste des graphiques, à moins que ce ne soit spécifié, chaque courbe représente la moyenne de deux expériences. A de longs intervalles, entre deux déterminations, nous avons retrouvé les mêmes vitesses de réduction. Les volumes de H_2 lus sur l'éprouvette graduée sont portés en ordonnées, et en abscisses la durée de la réduction en minutes.

I. — Etude de l'azobenzène

C'est l'azoïque le plus simple de la série aromatique. La réduction en a été effectuée par voie catalytique en 1912 par Skita (20) dans l'alcool avec du palladium colloïdal. La réduction se fait très rapidement, en quelques minutes, pour l'absorption du demi-volume théorique d'hydrogène. Skita arrête à ce moment la réduction et isole le l'hydrazobenzène. Le deuxième stade, réduction en amine, se fait très lentement et a demandé 4,30 h. Cet auteur a donc observé deux vitesses de réduction différentes, l'une pour la formation de l'hydrazobenzène, l'autre pour la transformation de l'hydrazo en amine.

Sur la figure 1 nous avons porté le résultat de nos mesures en milieux benzénique, alcool-benzène, alcoolique, hydro-alcoolique et hydro-alcoolique alcalinisé. Avec le nickel de Raney nous n'observons pas de changement net de vitesse de réduction après absorption du demi-volume d'hydrogène. Les courbes sont continues. D'ailleurs la

décoloration n'est complète que pour l'absorption de $2H_2$. Ceci montre les variations de mécanisme de réduction suivant les catalyseurs : dans sa réduction Skita obtient de l'hydrazobenzène comme terme intermédiaire pour une molécule d'hydrogène absorbé. Tandis que Andrew et Lowy (22), en présence de nickel et en solution alcoolique, trouvent, après absorption d'une molécule d'hydrogène, de l'hydrazobenzène, de l'aniline et de l'azoïque non réduit. Ces auteurs ont aussi recherché les

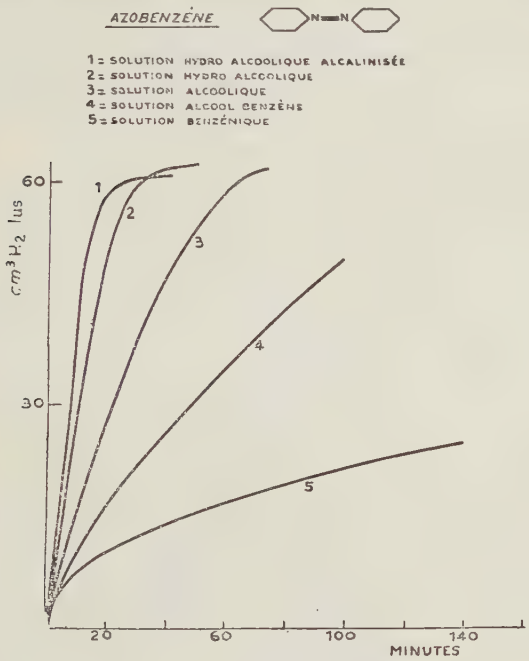


Fig. 1

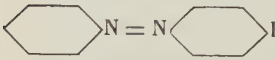
meilleures conditions pour obtenir de l'hydrazobenzène et ils ont trouvé que c'était par la catalyse avec le platine à basse température.

Poursuivant les expériences de Skita nous avons voulu voir comment se réduisait l'hydrazobenzène avec le nickel de Raney. La réduction s'effectue très rapidement, même si, pour la même quantité de catalyseur, nous utilisons deux fois plus d'hydrazobenzène.

Nous voyons sur la figure 1 les différentes vitesses de réduction suivant le solvant et l'accélération de la vitesse d'hydrogénation provoquée par l'addition d'eau au milieu et l'alcalinisation par HONa. Notons la diminution de la vitesse de réduction quand on ajoute du benzène au milieu.

II. — Etude des azobenzènes monosubstitués

a) Série :



R = OH, $OCOCH_3$, OCH_3, CH_3 (fig. 2 et 3).

Nous avons étudié plus complètement le dérivé p-*oxyazobenzène* qui nous a servi de produit témoin. La vitesse de réduction a été mesurée en milieu alcoolique, alcool-benzène, benzénique et hydro alcoolique alcalinisé. De même que pour l'azobenzène, la décoloration qui se

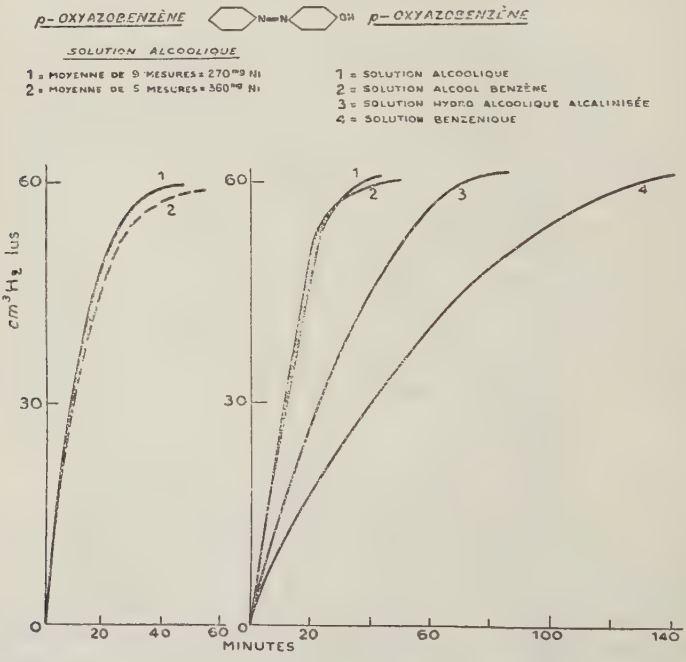


Fig. 2

fait au cours de l'hydrogénation n'est totale qu'après absorption des $2H_2$ nécessaires pour la réduction en amine. Nous n'avons pas observé de différence de vitesses de réduction entre les deux formes *a* et *b* du *p*-oxyazobenzène. Les résultats sont groupés sur les figures 2 et 3. Nous voyons que la réduction est le plus rapide en milieu alcool et alcool-benzène. A l'inverse de ce qui est observé pour l'azobenzène, non

seulement la vitesse de réduction n'est pas augmentée, mais elle est au contraire diminuée par addition d'eau et de soude. Si nous comparons la vitesse de réduction de l'azobenzène en milieu alcoolique à celle du *p*-oxyazobenzène dans ce même solvant, nous voyons que l'adjonction d'un groupe oxhydryle en para augmente la vitesse de réduction. L'estérification diminue la vitesse de réduction et le nouveau dérivé présente à peu près la même vitesse de réduction que l'azobenzène.

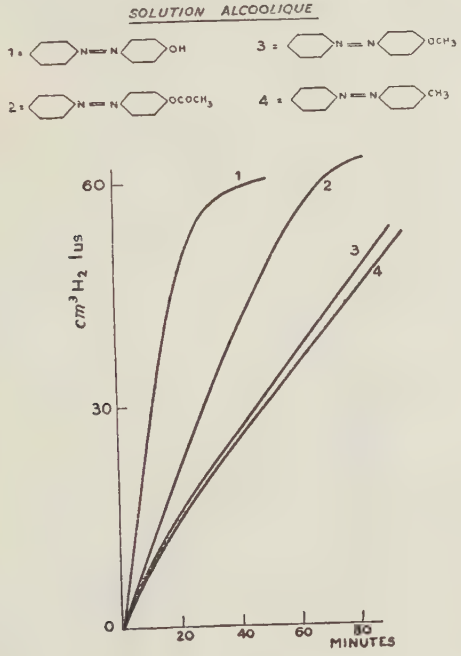
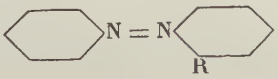


Fig. 3

L'éthérification agit dans le même sens avec plus d'intensité encore. Nous voyons que le dérivé alcoylé a la même vitesse de réduction que le dérivé méthylé et que l'addition d'un groupe méthyle ou d'un groupe méthoxy en para diminue la vitesse de réduction si l'on compare avec ce qui se passe pour l'azobenzène.

b) Série :



R = OH, $OCOC_6H_5$ (fig. 4).

En solution alcoolique on observe que la vitesse de réduction des dérivés substitués en ortho est plus grande que pour les dérivés para correspondants. L'estérification a le même pouvoir de diminuer la vitesse de réduction.

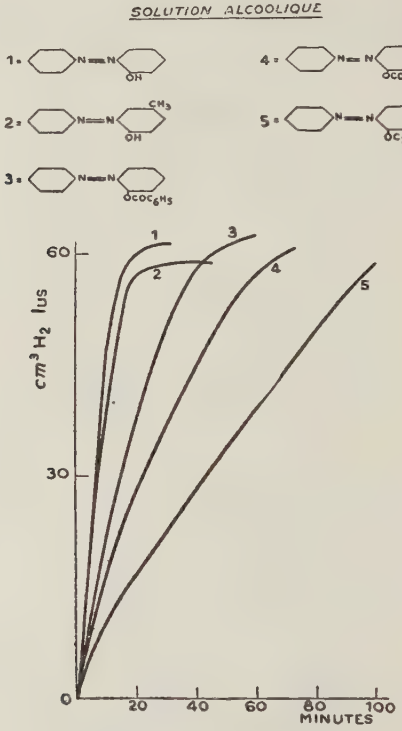
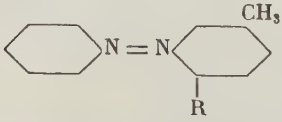


Fig. 4

III. — Etude des azobenzènes disubstitués

A. — *Disubstitution sur le même noyau benzénique.*

a) Série :



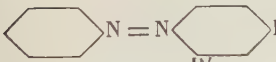
R = OH, $OCOC_6H_5$, OC_2H_5 (fig. 4).

Ne disposant pas d'un éther oxyde dans la série précédente, nous avons étudié cette série qui présente un groupement méthyle en méta,

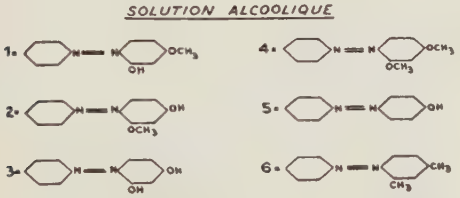
pour comparer l'action de l'estérification et de l'éthérification de la fonction oxhydryle en ortho. D'après les courbes de la figure 4 nous observons : 1° que la présence d'un groupe CH_3 change très peu la vitesse de réduction du dérivé hydroxylé mais diminue celle du dérivé benzoylé ; 2° que l'éther a une vitesse d'hydrogénation plus lente que celle de l'ester.

On trouve donc une même influence de l'éthérification et de l'estérification de la fonction hydroxyle, sur la vitesse de réduction, que cette fonction soit en ortho ou en para par rapport à la liaison azoïque.

b) Série :



R = OH, OCH_3, R' = OH, OCH_3, COOH (fig. 5 et 6).



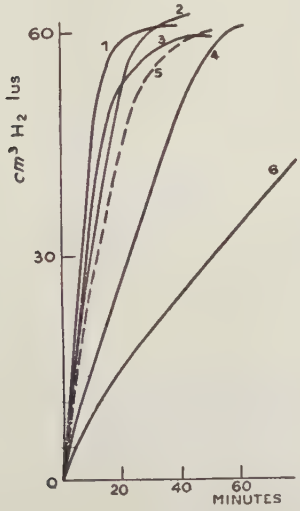
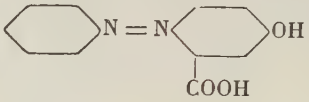


Fig. 5

En comparant la vitesse de réduction du *p*-oxyazobenzène avec celle de ses dérivés substitués en ortho en solution alcoolique, on constate que la présence d'un second groupement fonctionnel augmente légèrement la vitesse de réduction. L'effet ortho est maximum lorsque la fonction oxhydryle en para est éthérifiée. Ce ne sont que de petites différences mais qui ont été observées de façon constante. Pour le dérivé :



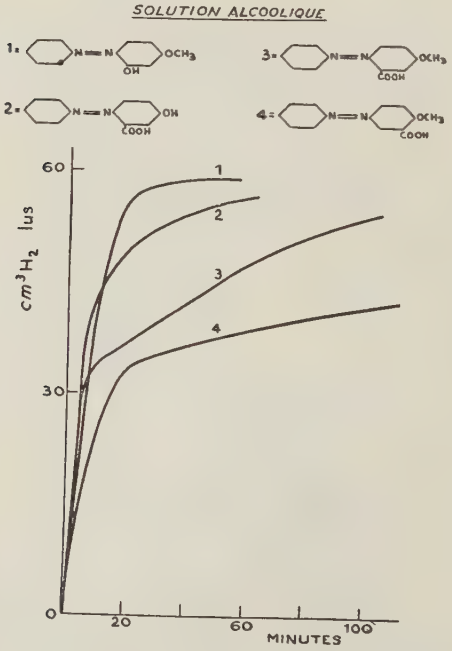
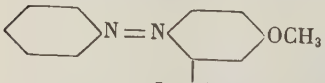
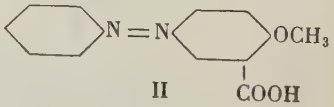


Fig. 6

le groupe fonctionnel COOH en ortho accélère la réduction au début, mais semble la gêner à la fin. Dans le cas des deux dérivés :



et



on obtient des courbes de réduction d'allure différente (fig. 6 et 7).

Pour ces deux corps il y a un ralentissement très net de la vitesse d'hydrogénation après absorption d'une molécule d'hydrogène et, à ce point d'inflexion de la courbe, la décoloration du milieu de réduction est totale. Il y a donc formation d'hydrazoïque. En milieu hydro-alcoolique on obtient une courbe de réduction identique. Ce même produit, réduit en milieu hydro-alcoolique alcalinisé, ne présente plus qu'une courbe de réduction à une seule vitesse à peu près constante jusqu'à la fin de l'hydrogénation.

Nous reparlerons de ce cas particulier à propos d'un autre dérivé azoïque présentant des caractéristiques analogues.

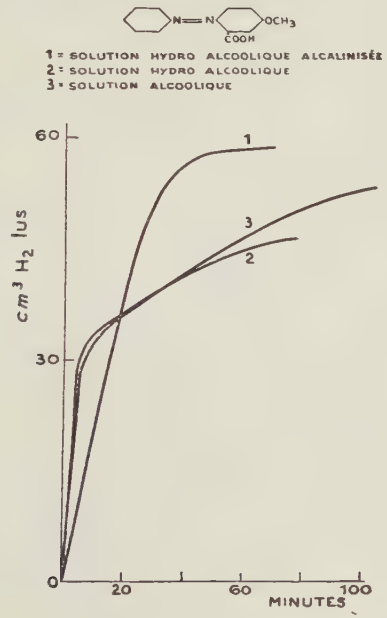
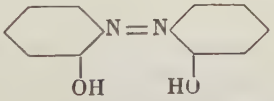


Fig. 7

B. — *Disubstitution sur deux noyaux différents.*

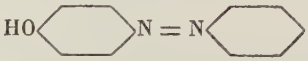
a) Série :



et dérivés alcoylés (fig. 8). Le dérivé *o-o'*-dioxyazobenzène, en solution alcoolique, se réduit un peu moins vite que l'azobenzène avec une seule fonction oxhydryle en ortho. On voit donc que la présence d'un

groupement en ortho accélère l'hydrogénation mais qu'un deuxième n'a plus d'effet. En milieu alcool-benzène, la réduction se fait moins bien qu'en solution alcoolique. L'alcoylation des deux oxhydryles diminue la vitesse d'hydrogénation, ceci étant en accord avec les observations précédentes.

b) Série :



(fig. 9).

Nous avons étudié les vitesses de réduction de ce dérivé et ses éthers éthyliques en milieux alcool-benzène et benzénique et nous les avons

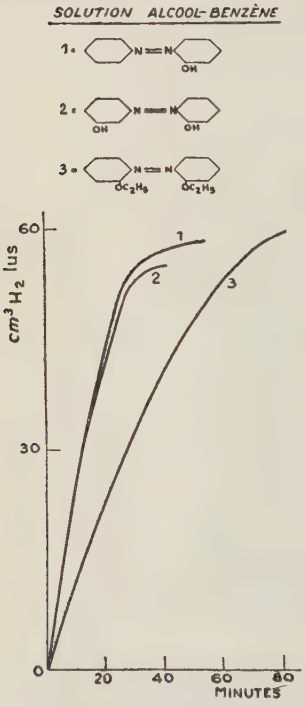


Fig. 8

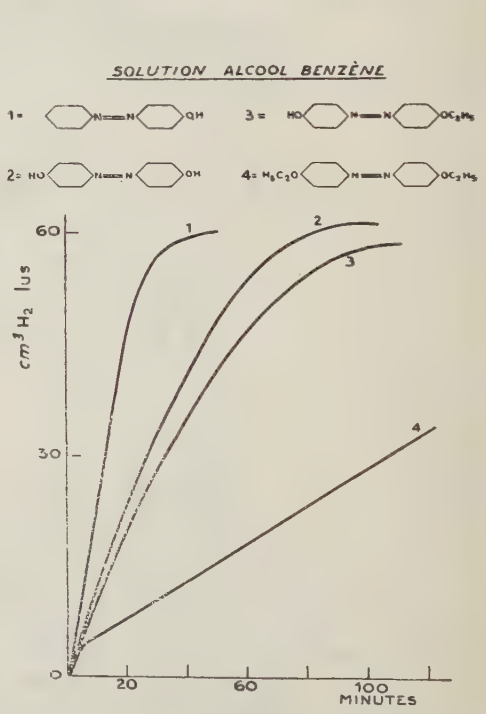
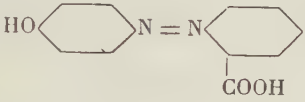


Fig. 9

comparées à celles du *p*-oxyazobenzène. Toutes ces substances ont des vitesses de réduction plus lentes que celle du *p*-oxyazobenzène et la diminution de vitesse est maximum pour le dérivé diéthoxylé. Si l'on compare la vitesse de réduction du *p*-oxyazobenzène à celle du *p*-*p'*-dioxyazobenzène, on voit que l'addition d'une deuxième fonction

oxhydryle diminue la facilité d'hydrogénation ; même action que pour les dérivés substitués en ortho mais beaucoup plus accentuée. Comme pour le *p*-oxyazobenzène, la réduction en milieu hydroalcoolique alcalinisé se fait plus lentement.

c) Série :



(fig. 10).

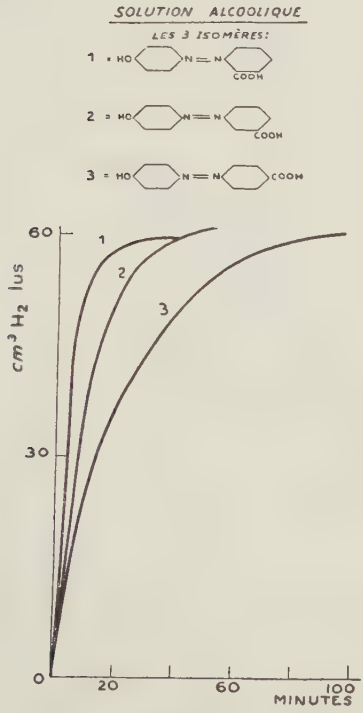
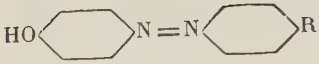


Fig. 10

L'étude des vitesses de réduction des trois isomères, le groupe fonctionnel COOH étant en ortho, méta ou para par rapport à la liaison — N = N —, montre ici encore que c'est le dérivé substitué en ortho qui s'hydrogène le plus rapidement.

d) Série :



R = OH, OC_2H_5, COOH, $CONH_2$, SO_2NH_2, AsO_3H_2 (fig. 11).

Dans cette série nous avons étudié l'influence de la nature d'un groupement R sur la vitesse de réduction, tout le reste de la molécule restant semblable. D'après la figure 11 on voit que deux produits se différen-

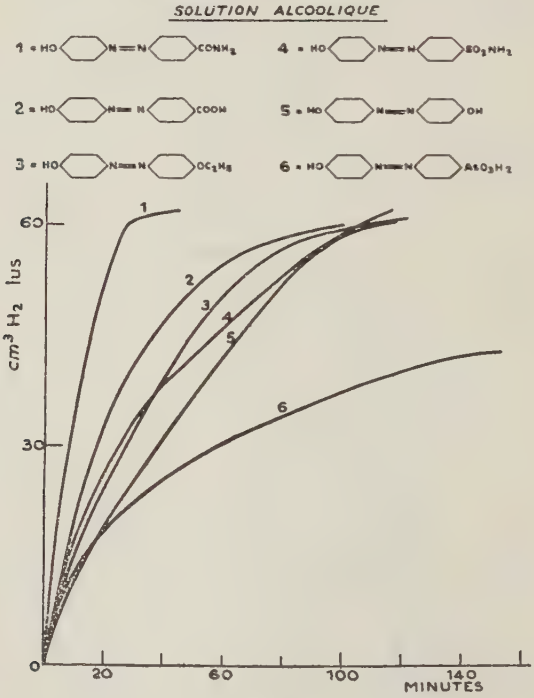


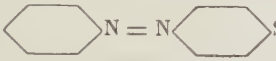
Fig. 11

cient nettement des autres : le dérivé à fonction — $CONH_2$, dont la réduction est très rapide, et le dérivé de l'acide arsinique, dont la réduction est lente. Etant donné que le soufre et l'arsenic sont des poisons des catalyseurs, on pouvait supposer que les dérivés arséniés et soufrés agissaient comme poison pour le nickel de Raney mais ceci ne peut être le cas, car le dérivé arsenical auquel, on ajoute un groupement en ortho par rapport à la fonction azoïque sur le noyau hydroxylé, se réduit beaucoup plus rapidement (voir fig. 14). De plus, pensant

que cela pouvait provenir d'une impureté dans le produit, nous avons pratiqué la purification indiquée par Adkins (24) : agitation du produit sans H_2 en présence d'une certaine quantité de nickel de Raney, filtration, et réduction de ce même produit avec une nouvelle portion de catalyseur. Les vitesses de réductions sont identiques pour le produit traité et celui non traité. C'est donc bien la nature du groupement fonctionnel qui influe sur la vitesse d'hydrogénation.

IV. — Etude des azobenzènes polysubstitués

a) Dérivés de :



(fig. 12, 13).

C'est dans cette série que des mesures de vitesse de réduction ont déjà été faites (17), réduction dans une électrode à hydrogène. Nous

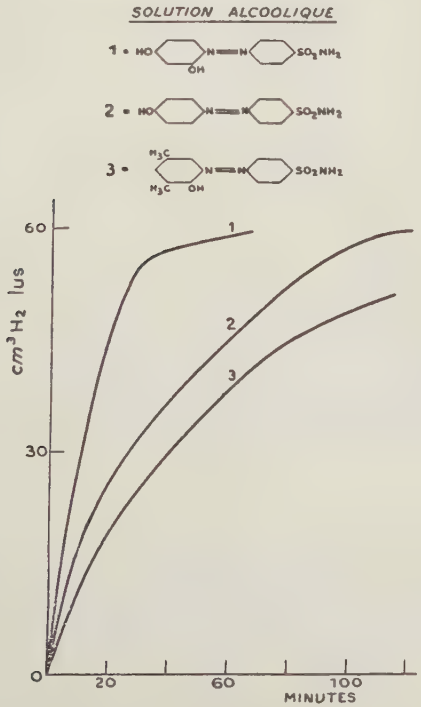
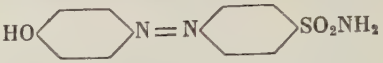
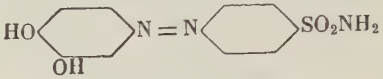


Fig. 12.

avons effectué les réductions avec le nickel de Raney en milieu alcoolique et hydro-alcoolique alcalinisé. Si l'on compare la vitesse de réduction du dérivé :



à celle de :



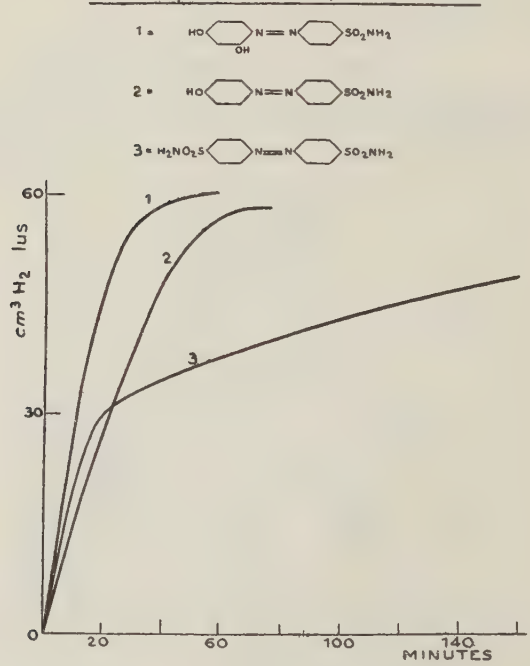
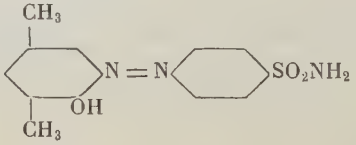


Fig. 13

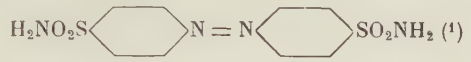
on retrouve le phénomène observé dans les autres séries : une fonction en ortho par rapport à la liaison azoïque accélère la vitesse de réduction, ceci en milieux alcoolique et hydro-alcoolique alcalinisé.

Quant au dérivé :



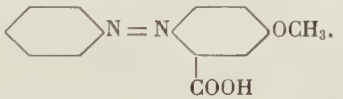
en solution alcoolique, sa réduction, beaucoup plus lente, est probablement due à la présence de deux CH_3 en méta.

Pour le dérivé :



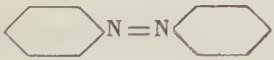
nous n'avons pu étudier sa réduction qu'en milieu hydro-alcoolique alcalinisé car il n'est soluble qu'en présence de soude. Par réduction complète il doit donner deux molécules de *p*-aminophénylsulfamide. Sa vitesse de réduction est très grande au début : absorption rapide de la moitié du volume d'hydrogène nécessaire et à ce stade il y a décoloration complète du milieu de réduction ; ensuite l'absorption d'hydrogène est très lente, même après 4 heures la réduction elle n'est pas totale. Si on abandonne à l'air la solution à demi-réduite et complètement décolorée, elle se recolore rapidement et prend la même teinte qu'elle avait au départ.

D'après la forme de la courbe d'hydrogénation de ce produit on note qu'il y a deux vitesses de réduction bien différentes. Nous avons déjà obtenu des courbes analogues pour le dérivé :



Nous avons pensé que la totalité du produit était d'abord transformée en hydrazoïque avant d'être réduite en amine et que c'était ce dérivé hydrazoïque qui s'hydrogénait beaucoup plus difficilement. Pour vérifier ceci nous avons effectué des dosages d'hydrazoïques dans le milieu de réduction, ainsi que des dosages de *p*-aminophénylsulfamide (amine libérée), après absorption d'une ou deux molécules d'hydrogène. Nous donnerons plus loin (p. 264) la technique employée et les résultats.

b) Dérivés de :



Dans cette série nous avons étudié les trois mêmes dérivés que dans la série du sulfamide et des dérivés méthoxylés et méthylés en ortho.

---

(1) Le *p p'*-disulfamidoazobenzène nous a été donné par M. A. Girard à qui nous exprimons tous nos remerciements.

Les réductions ont été faites en milieux alcoolique et hydroalcoolique alcalinisé.

En milieu alcoolique (fig. 14) nous observons encore que l'addition d'un groupement en ortho augmente la vitesse d'hydrogénation.

Pour les produits suivants nous trouvons que les dérivés A et B sont

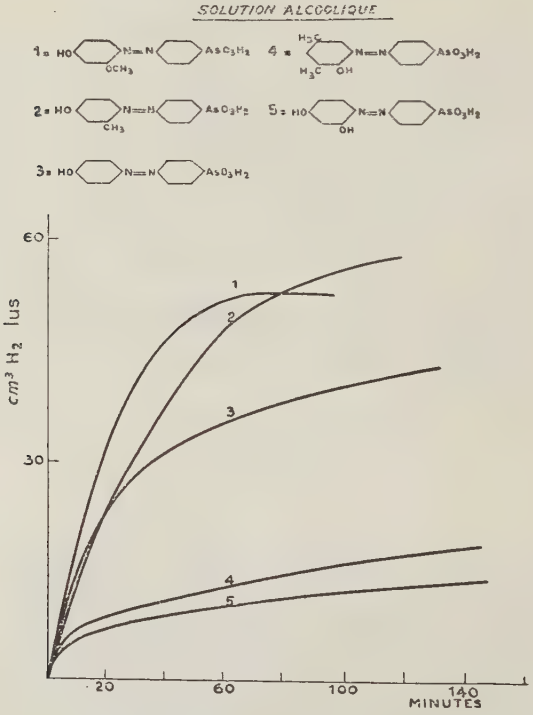
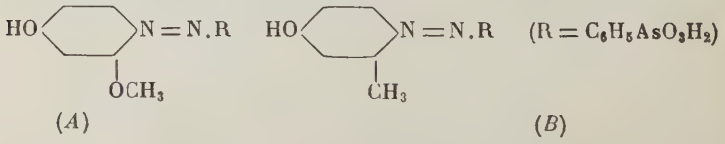
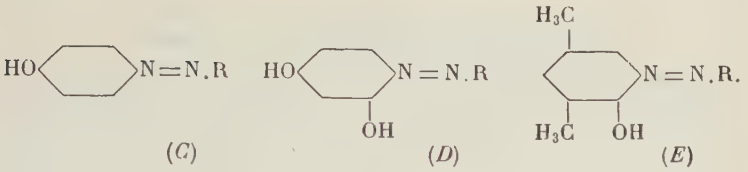


Fig. 14

réduits plus rapidement que C ; par contre le dérivé D s'hydrogène très lentement ainsi que le dérivé E.





(*C*) (*D*) (*E*)

En milieu hydroalcoolique alcalinisé (fig. 15) ces produits ne se comportent plus de la même façon : le dérivé E est hydrogéné plus

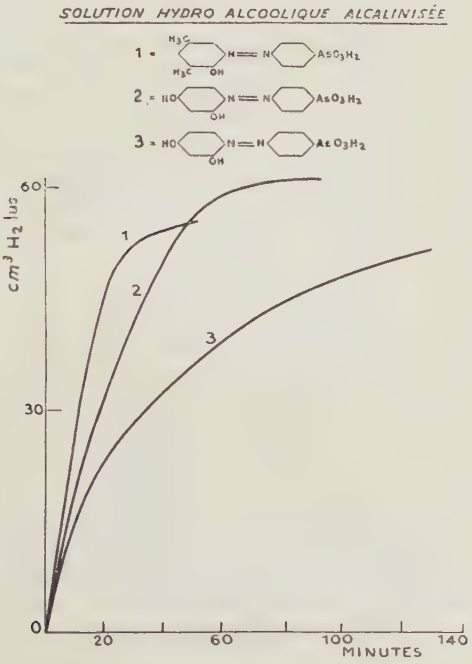


Fig. 15

rapidement que C et D, ce dernier étant réduit le plus lentement, que ce soit en milieu alcoolique ou hydro-alcoolique alcalinisé.

Ceci est une différence essentielle avec les dérivés correspondants à fonction sulfamide.

Ces observations mettent en évidence l'influence des groupements les uns sur les autres.

V. — Action des produits de réduction sur la vitesse de réduction elle-même

Adkins (24) a signalé que les composés azotés tels que l'aniline et la pyridine sont fortement adsorbés par le nickel et il a montré l'empoisonnement du nickel par ces composés dans certaines hydrogénations. Nous avons pensé que ces observations pourraient expliquer le ralentissement des vitesses de réduction de certains dérivés tels que l'azobenzène, l'acide oxy-4-carboxy-4′-azobenzène, et l'oxy-4-sulfamido-4′-azobenzène. Certaines molécules seraient hydrogénées totalement et libéreraient des produits aminés. Ces dernières substances étant adsorbées électivement empêcheraient d'autres molécules de venir au contact des centres actifs du nickel.

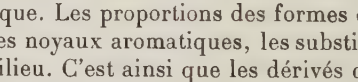
Afin de soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental, nous avons pris comme témoin le *p*-oxyazobenzène qui se réduit rapidement, et nous avons ajouté au milieu de réduction de l'aniline, de l'acide *p*-aminobenzoïque, et du *p*-aminophénylsulfamide en proportions équivalentes. Les deux premiers de ces produits n'ont aucune action sur la vitesse de réduction du produit témoin et le *p*-aminophénylsulfamide ne ralentit que très légèrement la vitesse de réduction.

VI. — Vitesse de reduction comparative de deux isomères

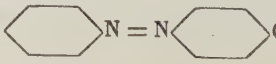
Il existe depuis longtemps des discussions à propos de la structure des dérivés oxyazoïques et de leurs dérivés acylés. Lorsqu'ils sont en solution, se trouvent-ils sous la forme quinone-hydrazone ou azoïque? Ou bien existe-t-il un équilibre entre les deux formes?

On doit admettre que tous les oxyazoïques à fonction oxhydryle libre se trouvent, en solution, en équilibre sous les deux formes azoïque et quinonique. Les proportions des formes en présence varient avec la structure des noyaux aromatiques, les substituants présents sur ces noyaux et le milieu. C'est ainsi que les dérivés de la série benzénique sont surtout sous la forme azoïque alors que ceux de la série du naphtalène ou du phénanthrène prennent principalement la structure quinonique.

Il nous a donc paru intéressant de comparer les vitesses de réduction de l'acétylquinone hydrazone :



et de son isomère l'éther phénolique :



Nous avons constaté que la forme quinone hydrazone se réduit beaucoup plus lentement (fig. 16). Ces deux vitesses de réduction différentes semblent indiquer qu'en solution ces deux dérivés ne peuvent se tautomériser, ou en tout cas à des vitesses beaucoup plus lentes que celles des vitesses de réduction. Ceci confirme les travaux montrant que cette tautomérisation ne se fait que dans des conditions très spéciales.

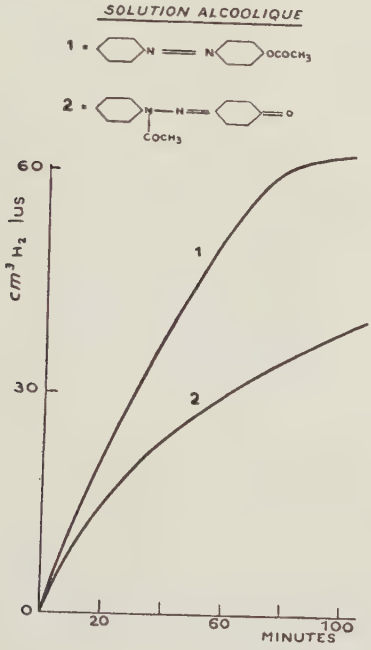
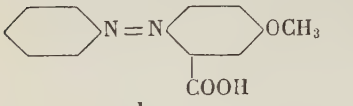


Fig. 16

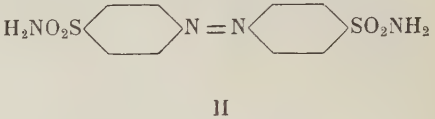
Dans le cas de solution du *p*-oxyazobenzène qui se trouve en équilibre sous les deux formes, c'est la forme azoïque qui se réduira le plus rapidement et la forme quinonique se transformera en azoïque à mesure que la réduction se poursuit pour rétablir l'équilibre entre les deux formes. Toutefois il ne serait possible d'établir les proportions des formes tautomères présentes dans les solutions de ces combinaisons libres que si la vitesse de réduction était infiniment plus grande que la vitesse avec laquelle s'établit l'équilibre entre les deux formes.

Dosage d'hydrazoïques.

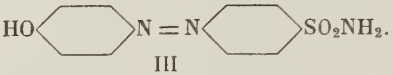
Comme nous l'avons indiqué précédemment (p. 259) nous avons effectué les dosages d'hydrazoïque pour les produits suivants :



I



II



III

Ce troisième corps, dont la réduction s'effectue différemment, servira de terme de comparaison. Nous avons dosé parallèlement le *p*-aminophénylsulfamide par la *technique de Marshall* (38), qui, dans les cas de II et III, indiquera la proportion de corps réduit à l'état d'amine. La méthode de dosage de Marshall est colorimétrique. Elle consiste à diazoter l'amine produite par réduction et à copuler ce sel de diazonium avec un réactif : le dichlorhydrate de la N-α-naphtyl-éthylènediamine, donnant un composé coloré stable.

Pour le dosage des dérivés hydrazoïques nous avons employé la *méthode de Curme* (39). Elle est basée sur la réaction suivante :

$$Ar - NH - NH - Ar + I_2 \rightarrow Ar - N = N - Ar + 2HI$$

oxydation de la liaison hydrazoïque par une solution alcoolique d'iode titrée. Le dosage est effectué sur 10 cm³ du filtrat du milieu de réduction dont le volume total est de 30 cm³.

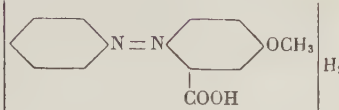
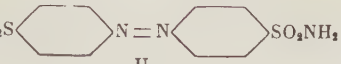
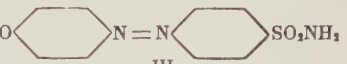
Nous avons d'abord vérifié si la méthode pouvait s'appliquer aux conditions expérimentales dans lesquelles s'opèrent les réductions catalytiques. Nous avons mis une certaine quantité d'hydrazobenzène en solution alcoolique en présence de nickel de Raney et agité sans hydrogène. On filtre la solution le plus vite possible, car l'hydrazobenzène s'oxyde très rapidement à l'air, et on effectue le dosage. On retrouve 92 o/o de l'hydrazobenzène.

Pour le produit I nous avons fait les dosages en milieu alcoolique et hydro-alcoolique alcalinisé après absorption d'une molécule H_2. D'après les courbes de vitesse de réduction (fig. 7) l'hydrogénation se fait différemment dans l'un ou l'autre de ces solvants. Les produits de réduction du produit II, en solution hydro-alcoolique alcalinisée ont été dosés après absorption d'une molécule d'hydrogène.

Pour le produit III, en solution hydro-alcoolique alcalinisée, nous avons effectué les dosages après absorption d'une molécule et de deux molécules d'hydrogène. Les résultats sont portés sur le tableau I. L'étude de ce tableau montre :

Tableau I

Dosage d'hydrazoïque et de p-*aminophénylsulfamide.*

Produits	 I			 II	 III	
Solutions	Alcoolique		Hydro-alcool. alcalin	Hydro-alcoolique alcalinisée	Hydro-alcoolique alcalinisée	
Volume H_2 absorbé	pour 1/2 réduction	pour réduction totale	pour 1/2 réduction	pour 1/2 réduction	pour 1/2 réduction	pour réduction totale
o/o d'hydrazoïque.	*87,9*	*9,0*	*62,0*	*96,0*	*43,0*	dosage impossible
o/o de *p*-aminophényl-sulfamide.				*13,8*	dosage impossible	*89,8*

1° Pour I, que les produits de réduction sont différents pour l'absorption d'une molécule d'hydrogène suivant le milieu de réduction. En milieu alcoolique, tout le produit est d'abord transformé en hydrazoïque tandis qu'en milieu alcalin, une partie des molécules sont hydrogénées directement jusqu'au stade amine. Le dosage d'hydrazoïque, à la fin de l'absorption de $2H_2$ en milieu alcalin donne 9 o/o, alors qu'il devrait être théoriquement de 0.

2° Pour II, après absorption d'une molécule d'hydrogène, on trouve 96 o/o d'hydrazo et 7 o/o du produit aminé (La réduction s'effectuant très rapidement au début il est difficile d'arrêter juste au moment de l'absorption d'une seule molécule d'hydrogène).

3° Pour le produit III, le dosage du *p*-aminophénylsulfamide au stade de la demi-réduction est impossible par suite de la coloration du milieu de réduction ; on trouve à ce stade environ 43 o/o d'hydrazoïque. Après absorption de près de 2 molécules d'hydrogène on trouve 89,5 o/o de la quantité théorique de *p*-aminophénylsulfamide.

Nous avons vérifié que pour les concentrations employées dans les expériences, l'aminophénol libéré lors de la réduction de III ne donne pas de coloration appréciable avec le réactif de copulation employé par Marshall pour le dosage du *p*-aminophénylsulfamide.

Discussion des résultats.

De cette étude de la réduction catalytique des dérivés azoïques, par le nickel de Raney, on peut dégager quelques points principaux.

I. — La forme des courbes de vitesse de réduction

Elle indique, à part deux exceptions (voir p. 259), que l'hydrogénation est une réaction continue, sans stade intermédiaire hydrazoïque bien déterminé. L'absorption se fait à vitesse à peu près constante, jusqu'au terme de la réaction, avec un léger ralentissement vers la fin. Ceci est en accord avec le fait que la décoloration n'est totale qu'après absorption des deux molécules d'hydrogène nécessaires pour la transformation de l'azoïque en produits aminés. Nous avons trouvé que la vitesse de réduction indiquée par la pente des courbes est influencée par la structure de la molécule, la position et la nature des groupements substitués dans l'un ou l'autre des noyaux benzéniques.

II. — Influence des substituants et nature polaire de la molécule

D'après le mécanisme de la catalyse hétérogène nous avons vu que la vitesse d'hydrogénation dépend à la fois de la vitesse d'absorption de la molécule sur le catalyseur et de la structure propre de la liaison

azoïque. L'adsorption sera fonction de la polarité de la molécule, c'est-à-dire de la nature des charges réparties sur la molécule. On voit donc que l'introduction d'un groupement fonctionnel dans la molécule azoïque peut avoir une influence, et sur l'adsorption, et sur la structure électronique de la liaison azoïque. On a essayé de déterminer quantitativement les modifications apportées par un substituant dans le noyau aromatique, ces recherches ayant été faites en vue d'une explication de l'orientation exercée par le groupe substitué dans le noyau benzénique.

Ainsi Latimer et Porter (40) dans une étude sur la polarité des groupes fonctionnels donnent un tableau des charges résiduelles de ces groupes par rapport au noyau benzénique. Mais ce travail date de 1930 et ces auteurs ne tiennent pas compte dans leurs calculs de la nature et du mécanisme électronique des liaisons, ce qui modifie le calcul des charges ; et ils ne considèrent que la charge de l'atome du substituant directement relié au noyau benzénique.

Depuis, Wheland et Pauling (41) en 1935 ont traité le même sujet en tenant compte de la mécanique quantique. Ces auteurs ont établi des structures moléculaires avec données quantitatives sur les charges électriques, mais ils ne l'ont fait que pour des molécules relativement simples telles que la pyridine et le toluène. Et déjà dans ce dernier cas le calcul devient très compliqué du fait des orbites atomiques du groupe méthyle.

Récemment, en 1945 et 1946, R. et P. Daudel et A. et B. Pullman, dans de nombreuses publications ont donné une méthode pour le calcul des répartitions des charges électroniques dans les molécules organiques. Ils établissent des diagrammes moléculaires donnant la répartition de ces charges. Ces calculs n'ont été faits que pour des molécules simples, telles que celles du benzène et de dérivés à plusieurs cycles carbonés ne comportant pas de substituants. R. Daudel et A. Pullman (42) ont émis l'hypothèse que les molécules s'additionnent sur les liaisons très chargées des composés organiques ou sur un ensemble de deux sommets chargés, et ils appliquent ceci au cas de l'hydrogénation du benzène et du naphtalène. A. et B. Pullman (43) admettent que la réactivité chimique d'un point d'un hydrocarbure aromatique dépend de la concentration électronique de ce point, en particulier des électrons π (Ce sont les électrons les plus mobiles des électrons de valence). B. Pullman (44) a établi le diagramme moléculaire de l'azobenzène et montré ainsi que la liaison azoïque décharge légèrement les noyaux benzéniques et crée aux extrémités de la liaison azoïque de fortes concentrations de charge, ce qui expliquerait la facilité de l'hydrogénation de cette liaison. Dans ce travail l'auteur signale que les données manquent pour établir avec exactitude l'effet de substituants tels que $— NH_2$ et $— NHCH_3$. On sait seulement si les groupes attirent ou repoussent les électrons.

Dans le cas des molécules azoïques aromatiques que nous avons étudiées qui présentent un, deux, trois groupes fonctionnels, et quelquefois même davantage, les calculs de la répartition des charges seraient très difficiles à établir, par suite des interactions de charges des groupes fonctionnels et de la liaison — N = N —. Tout substituant introduit dans la molécule agira par sa charge électronique sur les noyaux benzéniques, sur la liaison — N = N —, sur les substituants déjà présents ; et peut avoir aussi une action sur le catalyseur métallique.

Nous ne pourrons faire que quelques observations sans pouvoir établir de rapports précis.

Langmuir (45) et Harkins (46) ont émis une théorie de la catalyse hétérogène basée sur la nature polaire de l'absorption. Cette absorption polaire implique une orientation des molécules à la surface du catalyseur. Kruyt et van Duin (47), se basant sur cette théorie, ont fait une étude sur l'addition de brome au sel acide de sodium de l'acide sulfocinnamique en présence de charbon ; ils ont montré que l'existence de deux groupes polaires en para dans la molécule empêche l'orientation de celle-ci à la surface du charbon. C'est cette orientation qui permettrait à la réaction de se produire normalement au niveau de la couche adsorbée.

Peut-être est-ce une action analogue qui se produit dans le cas des dérivés *p*-oxyazobenzène et *p*-*p'*-dioxyazobenzène : la molécule avec un seul groupe polaire est réduite très rapidement, plus vite que l'azobenzène qui ne comporte aucun groupe polaire, tandis que l'addition d'un deuxième oxhydryle en para ralentit considérablement la vitesse de réduction. Il y a donc une inhibition de la réduction liée à la présence de ces deux fonctions oxhydryles placées symétriquement en para dans la molécule. On observe les mêmes actions sur les dérivés *o*-hydroxylés, mais beaucoup moins accentuées : la vitesse de réduction du dérivé dihydroxylé étant très peu inférieure à celle du produit avec un seul hydroxyle.

Adkins (24) a observé cette activation de l'hydrogénation d'une molécule non saturée par la présence d'un groupe polaire : il signale en effet que le phénol, la résorcine et la pyrocatéchine s'hydrogènent plus rapidement que le benzène non substitué et d'autres dérivés ; et que le blocage des fonctions carboxyles et hydroxyles (diéthyl-1-1'' diphénate, par exemple), diminue la vitesse d'hydrogénation du noyau benzénique. Il a noté aussi l'action retardatrice des groupes carbéthoxy dans l'éthylbenzoate et l'éthyle phtalate.

Notons que le blocage d'une fonction polaire, par estérification ou éthérification, peut agir en modifiant les champs électroniques pouvant entraîner un changement de polarité, ce qui aura une influence sur l'attraction, la répulsion et l'orientation des molécules par le catalyseur. D'après Sutton (47*bis*), le moment dipolaire de l'oxhydryle fixé au noyau aromatique est de $— 1{,}70 \times 10^{-18}$, alors que celui du groupe méthoxy est de $— 1{,}23 \times 10^{-18}$.

III. — Effet ortho

Dans la plupart des corps étudiés nous observons que la présence d'un substituant en ortho par rapport à la liaison azoïque augmente la vitesse de réduction. Nous trouvons donc un effet ortho-positif ; ce qui est en accord avec certains travaux récents montrant que les substitutions en ortho par rapport à une fonction augmentent la réactivité de cette fonction. Or pendant longtemps c'est le contraire qui a été admis. Des auteurs ont soutenu la théorie de l'*empêchement stérique* d'après laquelle les atomes ou les radicaux qui se trouvent au voisinage d'un groupe fonctionnel, soit en alpha sur la chaîne, ou en ortho sur un noyau aromatique, forment une barrière protectrice contre les molécules devant réagir, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la réactivité de ce groupe fonctionnel. Vavon (30) en 1924, dans un exposé sur l'empêchement stérique et l'hydrogénation catalytique, fait l'historique de la question. Les conclusions ne sont pas concordantes. Certains résultats infirment cette théorie. Dans son travail sur les hydrogénations au noir de platine, dans la série terpénique, Vavon confirme la thèse de l'empêchement stérique. En 1927 (48) dans une publication il signale que l'hydrogénation des liaisons $-C=C-$ et $=C=O$ en présence de platine ou de palladium est sensible à l'empêchement stérique.

Un domaine nous intéressait tout particulièrement : celui des variations de la réactivité chimique d'un groupement fonctionnel fixé sur un noyau aromatique d'après le nombre et la position des substituants présents sur le noyau. De nombreux auteurs ont fait sur ce point des observations contraires à la théorie de l'empêchement stérique.

Tiffeneau (49) dans une étude sur les vitesses de réduction des phénylhydrazines substituées, par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, a montré l'influence de la nature et de la position des groupements substitués sur le noyau benzénique et il trouve que l'introduction d'un ou deux groupements méthyle en ortho ou para augmente la capacité affinitaire pour l'hydrogène. Dans le cas du dérivé avec deux méthyles en ortho par rapport à la liaison hydrazoïque, il trouve une augmentation de 200 o/o par rapport au produit non substitué.

Kindler en 1928 (50) a établi que la substitution en ortho de groupes halogénés dans un ester aromatique, augmente la vitesse d'hydrolyse de cet ester.

Watson (51) en 1941, souligne la grande complexité de cet effet ortho qui ne peut être expliqué par un effet purement géométrique. Il signale que, non seulement la théorie de l'empêchement stérique se trouve très souvent en défaut mais encore que les substitutions en ortho augmentent parfois considérablement la réactivité de la molécule. Peacock (52), Hinshelwood et Legard (53).

Montheard (54), en 1941, en effectuant des recherches sur la réactivité d'aldéhydes et de cétones de la série aromatique (oximation, vitesse de formation de phénylhydrazone, etc...) est amené à conclure que les vitesses de réactions sont augmentées pour les dérivés substitués en ortho, et diminuées pour les dérivés substitués en para.

A la lumière des travaux récents cités précédemment (42) (43) (44), on peut penser que cette action sur la vitesse d'hydrogénation des groupes placés en ortho résulte peut-être de la création au voisinage de la liaison — N = N — d'une forte densité électronique. On sait en effet que les groupes OH, OCH_3 et CH_3 qui ont un pouvoir répulsif sur les électrons créent une augmentation de charge sur les carbones du noyau benzénique situés en ortho et en para par rapport au substituant. De plus l'atome d'azote a une forte électronégativité, et la liaison — N = N — attire les électrons.

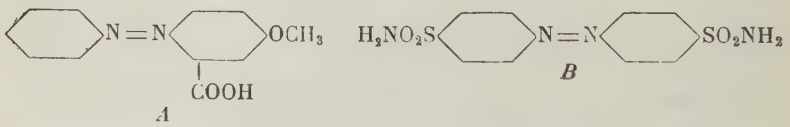
L'effet ortho observé serait donc dû à une surcharge électronique au voisinage de la liaison — N = N —, d'où sa plus grande réactivité à fixer l'hydrogène.

Il est également possible de penser que la présence de moments électriques résultant de l'action des groupes fonctionnels sur le noyau benzénique et sur la liaison azoïque peut avoir pour conséquence de modifier la valeur normale des angles valentiels et, par suite, le dispositif électronique des atomes, ceci amenant un changement de réactivité chimique.

IV. — Influence des groupes les uns sur les autres

Ce quatrième point, mis en évidence par l'étude de nos résultats expérimentaux, découle des observations précédentes sur la polarité et la répartition des charges de la molécule.

Au cours de cette étude de réduction, nous avons observé deux produits :



A B

pour lesquels, en milieu alcoolique, le terme final de l'hydrogénation n'est pas atteint à la même vitesse. Les courbes (fig. 6 et 13) indiquent que l'hydrogénation se fait en deux étapes et le dosage d'hydrazoïque a montré qu'après absorption d'une molécule d'hydrogène tout le produit est pratiquement transformé en hydrazoïque, et que c'est cette nouvelle liaison qui est devenue beaucoup plus résistante. L'addition d'eau au milieu de réduction ne modifie pas l'allure de la réduction.

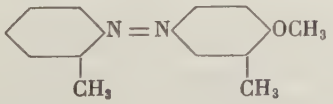
Nous verrons plus loin que dans d'autres cas l'eau favorise la réduction.

A) Dans le cas de :

nous avons observé : 1° que la réduction en milieux alcoolique et hydro-alcoolique se fait en deux temps : à une vitesse rapide pour la fixation d'une première molécule H_2 et formation d'hydrazo, et à une vitesse lente pour la transformation de l'hydrazo en amine ; 2° que l'addition de HONa au milieu de réduction supprime la phase de ralentissement de la fixation de la deuxième molécule de H_2.

Plusieurs auteurs Hey (55), Branck et Yadroff (56), Dippy et ses collaborateurs (57) (58) ayant montré que la dissociation de l'acide benzoïque était augmentée lorsqu'il y avait un deuxième substituant dans le noyau et en particulier un substituant *o*-hydroxylé ou *o*-méthoxylé, nous avons pensé d'abord que c'était peut-être l'augmentation d'acidité provoquée par le groupe méthoxy qui empêchait la réduction de se poursuivre. Mais ceci ne peut être le cas car nous avons constaté que les dérivés hydroxylés correspondants s'hydrogènent à une vitesse à peu près constante jusqu'à la fin. Or d'après ces auteurs les dérivés hydroxylés sont plus dissociés. Nous avons mesuré le *p*H de solutions hydro-alcooliques de ces dérivés hydroxylés et méthoxylés et nous trouvons pour l'un et l'autre un même *p*H de 3,90. Il semble donc y avoir une influence particulière du groupe OCH_3 sur le groupe COOH, ceci amenant une modification de la charge de la liaison — N = N — qui se manifeste par une résistance à fixer une deuxième molécule d'hydrogène. La liaison hydrazoïque formée n'est plus suffisamment électronégative pour fixer rapidement une deuxième molécule d'hydrogène. L'addition de HONa au milieu agirait en modifiant la charge du groupe COOH qui, par suite de son ionisation, deviendrait moins électronégatif, c'est-à-dire qu'il tendrait à repousser les ions, d'où surcharge de la liaison azoïque.

Brockmann (59) dans un travail sur les réductions électrolytiques a noté aussi que certains azoïques ayant une fonction méthoxy telle que :



ne se réduisaient qu'à l'état d'hydrazoïque sans atteindre le stade aminé, alors que le même dérivé avec une fonction OH libre, le *p*-hydroxy-

azotoluène, est hydrogéné complètement et donne les deux amines correspondantes.

B) Dans le cas du dérivé *p-p'*-disulfamidobenzène qui, lui aussi, présente deux étapes dans la réduction, il semble bien que c'est l'inertie du groupe hydrazoïque qui empêche la réduction de se poursuivre jusqu'au stade amine, car la vitesse d'hydrogénation étant très grande au début, l'adsorption sur le catalyseur n'est pas gênée par la présence des deux groupes sulfamidés.

C) Nous avons encore noté cette influence des groupes les uns sur les autres pour les deux dérivés suivants : l'oxy-4'-azo-4-1'-sulfamido-1 benzène, et l'acide oxy-4'-azo-4-1'-arsinique-1 benzène pour lesquels l'addition d'un deuxième oxhydryle dans le même noyau, en ortho par rapport à la liaison azoïque, a un effet contraire. Dans le cas du dérivé à fonction sulfamide, l'introduction d'un deuxième OH augmente la vitesse de réduction. Dans le cas du dérivé de l'acide arsinique, ce deuxième oxhydryle ralentit la vitesse d'hydrogénation. L'interprétation de ces observations est très compliquée du fait de la présence de trois groupes fonctionnels en plus de la liaison azoïque.

V. — Influence du solvant

Nous avons observé cette influence du solvant sur la vitesse de réduction pour plusieurs des produits étudiés et en particulier pour l'azobenzène. Taipale (60) a montré que, parmi d'autres facteurs, la nature du solvant et la structure de la molécule affectent la vitesse d'hydrogénation catalytique. Etant donné l'influence considérable du solvant, il pense que celui-ci prend part à la réaction.

Berckmann, Morrell et Egloff (29) font une analyse de l'action des solvants et ils émettent l'idée que le solvant aurait la faculté de transposer les molécules réagissantes de la forme homopolaire à une forme hétéropolaire ou ionisée. Cette transformation serait considérablement augmentée dans un milieu polaire. De plus, les déplacements électroniques à l'intérieur de la molécule se font plus facilement quand cette molécule se trouve sous la forme ionique. Le rôle du solvant serait donc de convertir les molécules en un état plus réactif et ceci se ferait d'autant mieux que la constante diélectrique du solvant est plus élevée. Une étude sur les constantes diélectriques des solvants et leurs influences a été faite par Michaelis et Hiblert (61).

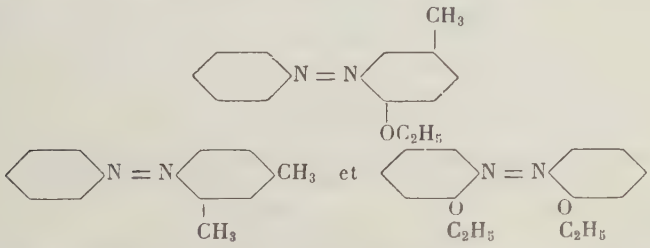
Si nous examinons les vitesses de réduction de l'azobenzène en milieux benzénique, alcool-benzène, alcoolique, hydro-alcoolique et hydro-alcoolique alcalinisé, nous constatons que la vitesse de réduction est d'autant plus grande que la constante diélectrique du milieu est plus élevée.

L'eau ajoutée au milieu de réduction agirait en augmentant la constante diélectrique du milieu.

Il se peut aussi, d'après les vues de Harkins, Davies et Clark (62), sur les phénomènes qui se passent aux interfaces de deux solvants, que l'eau facilite l'orientation des molécules de l'azobenzène sur la surface du catalyseur. Ces auteurs ont en effet montré que le benzène, par la présence de ses trois doubles liaisons, attire l'eau beaucoup plus que le cyclohexane qui est saturé.

Ce rôle de l'eau dans les réductions catalytiques a déjà été signalé par Baly en 1912 (63) qui a émis une théorie sur la catalyse basée sur le haut pouvoir inducteur de l'eau.

Nous avions d'abord pensé que cette augmentation de la vitesse de réduction de l'azobenzène en milieu hydroalcoolique était due à une isomérie de l'azobenzène. Depuis les travaux de Hartley (64) en 1937, on sait en effet que l'azobenzène peut exister sous les deux formes isomères cis et trans ; ces deux formes pouvant se transformer l'une dans l'autre réversiblement. A la lumière, elles existent en équilibre dans une solution. Les proportions de formes cis-trans, sont variables suivant le solvant, et la forme cis est plus soluble dans un milieu contenant de l'eau que le dérivé trans. Nous avons supposé que c'était cette forme cis qui se trouvait en plus grande proportion dans le milieu hydro-alcoolique et que cette forme était plus facilement réductible, ce qui expliquerait l'augmentation de vitesse de réduction observée. Pour vérifier ceci nous avons recherché si certains dérivés ortho substitués de l'azobenzène présentaient le même phénomène. En effet, d'après les recherches de Cook (25) (65) sur les formes cis et trans de dérivés de l'azobenzène, pour les dérivés ortho : *o*-méthylazobenzène, *o-o'*-diméthyl-azobenzène, et *o-o'*-diméthoxyazobenzène, les formes cis n'existeraient pas ou en tout cas seraient tellement instables qu'elles n'ont pu être isolées. Ne disposant d'aucun de ces produits, nous avons donc étudié les vitesses de réduction en milieu hydro-alcoolique des corps suivants :



dont nous avons déjà mesuré les vitesses de réduction en solution alcoolique. Nous obtenons le même résultat que pour l'azobenzène : accélération de la vitesse de réduction quand il y a de l'eau dans le milieu d'hydrogénation.

Notons que Cook (25) a fait des mesures de réduction au noir de platine en milieu alcoolique pour les deux dérivés cis et trans de l'azobenzène et il n'a pas trouvé de différence sensible de vitesse.

CHAPITRE II

ÉTUDES DES SPECTRES D'ABSORPTION

Il est depuis longtemps établi que l'absorption de la lumière dans l'ultra-violet et le visible, ainsi que la réactivité d'une molécule, sont conditionnées par les électrons de valence des atomes qui constituent cette molécule.

Les relations entre les spectres d'absorption des corps et leur réactivité n'ont pu jusqu'ici être établies que dans le cas des molécules simples (Mme Ramart (18)).

On peut toutefois affirmer qu'à toute modification de l'absorption qu'un groupe fonctionnel introduit dans une molécule, correspond une variation dans les vitesses de réaction de cette fonction ainsi que dans son énergie interne.

Parmi les causes susceptibles de modifier l'absorption « limite » d'une fonction, il y a surtout lieu de considérer :

1° un couplage entre les atomes ou les radicaux présents dans une molécule,

2° une déformation des angles valentiels qui peut être provoquée, soit par la formation d'un cycle par fermeture d'une chaîne, soit par effet stérique dû à la présence d'une chaîne très ramifiée au voisinage immédiat de la fonction, soit encore à la suite d'une attraction ou d'une répulsion électrostatique s'exerçant dans l'espace entre éléments ou radicaux présents sur une même molécule.

Dans le cas de molécule contenant plusieurs chromophores liés directement qui s'influencent mutuellement, on ne retrouve généralement plus dans le spectre de la molécule les bandes qui caractérisent chacune des fonctions présentes. Une telle molécule peut être dès lors considérée comme un chromophore unique d'un degré de complexité plus élevé, dans lequel un « couplage » s'exerce entre chacun des chromophores simples qui constituent l'ensemble de la molécule.

D'après ce qui vient d'être dit, toute modification de structure de la molécule azoïque Ar — N = N — Ar′ portant sur les noyaux Ar ou Ar′ par addition ou déplacement de groupes fonctionnels, sera accompagnée d'un changement de l'état intérieur de la fonction azoïque : ce changement se traduisant par des variations de vitesse de réaction et lpleus souvent par une modification du spectre de la molécule.

La détermination des spectres d'absorption dans l'ultra-violet des molécules organiques est un moyen d'analyse de la structure de ces molécules, aussi les chercheurs se sont-ils adressés à cette méthode.

Dans la série des azoïques dérivés du benzène et du naphtalène, Kuhn et Bar (66) ont pu déterminer la structure de benzène-azonaphtols grâce à l'analyse spectrale.

Uemura et Inamura (67) ont décrit les spectres d'absorption d'une série de dérivés azoïques, dont l'azobenzène. Burawoy (68) a étudié l'influence de l'addition et de la position du groupe méthoxy sur le spectre de l'azobenzène. Porgratz et Markgraf (69) ont fait des recherches sur les spectres de quelques dérivés para-substitués de l'azobenzène. Cook et ses collaborateurs (70) ont utilisé l'analyse spectrale dans leurs recherches sur les stéréoisomères de l'azobenzène et quelques-uns de leurs dérivés substitués. Mme Ramart et ses collaborateurs (71) ont déterminé la structure des dérivés acylés des oxyazoïques des séries benzénique, naphtalénique, phénanthrénique, par l'étude de leurs spectres d'absorption.

Notre étude a porté sur les spectres d'absorption des composés dont nous avons mesuré les vitesses de réduction. Nous allons voir quelle est l'influence, pour ces dérivés azoïques du benzène, de la position et de la nature des groupements fonctionnels introduits dans la molécule.

La solution du produit est faite le plus généralement dans l'alcool absolu. Pour certains corps insolubles dans l'alcool, nous avons employé le benzène.

L'effet normal d'un changement de solvant, lorsqu'il n'est pas accompagné d'une modification de structure, consiste en un déplacement des bandes et une faible variation de l'intensité d'absorption, la forme des bandes restant sensiblement identique (Mme Ramart (71)).

Méthode de détermination des spectres d'absorption.

L'appareil utilisé est un spectrographe de Zeiss muni d'un prisme de Hüfner. Les rayons ultra-violets fournis par une lampe à hydrogène système Chalonge, traversent deux cuves superposées de même épaisseur, l'une contenant le solvant, l'autre la solution. L'intensité de la lumière traversant le solvant peut être réduite dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$\varepsilon = \frac{I}{c\ d} \log. \frac{I}{I_0}$$

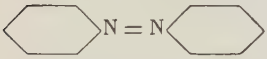
d = épaisseur du liquide ; I = intensité de la lumière émergente ;
c = concentration ; I_0 = intensité de la lumière avant de traverser la solution.

L'examen des plaques a été fait à l'aide d'un microscope comparati avec une approximation d'environ 10 Å.

Nous n'avons tracé de graphiques (logarithme du coefficient d'absorption en ordonnée et longueur d'onde en abscisse) que pour les spectres caractéristiques de quelques séries. Pour les autres nous avons simplement porté sur des tableaux les maxima d'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. Toutefois cette notation ne tient pas compte de l'intensité de l'absorption qui, dans certains cas, peut présenter de grandes variations ainsi que le montre la figure 20. Nous voyons que ces deux corps différents ont une même bande d'absorption à environ 4 286 Å, mais l'un a pour logarithme du coefficient d'absorption 4,5 environ, et l'autre 3,05.

Le spectre de l'azobenzène comporte une bande de faible intensité (soit A) dans le proche visible, et une bande de plus grande intensité (soit B) dans l'ultra-violet. L'étude du tableau 2 montre que, pour les azocarbures considérés, l'introduction d'un méthyle ou deux sur le noyau ne modifie pas l'absorption de façon notable. Or nous avons vu que la vitesse de réduction est nettement plus lente pour le dérivé méthylé en para.

a) Série :



R = OH, $OCOCH_3$, OCH_3, OC_2H_5 (tableau II).

L'introduction d'un OH en para déplace les deux bandes d'absorption de l'azobenzène ; si cette fonction OH est remplacée par OCH_3 ou OC_2H_5, le changement est faible, mais si la fonction est estérifiée on observe un déplacement considérable de la bande B. On constate que le spectre de l'ester oxyazoïque est très voisin de celui de l'azocarbure correspondant (Mme Ramart et ses élèves).

b) Séries :

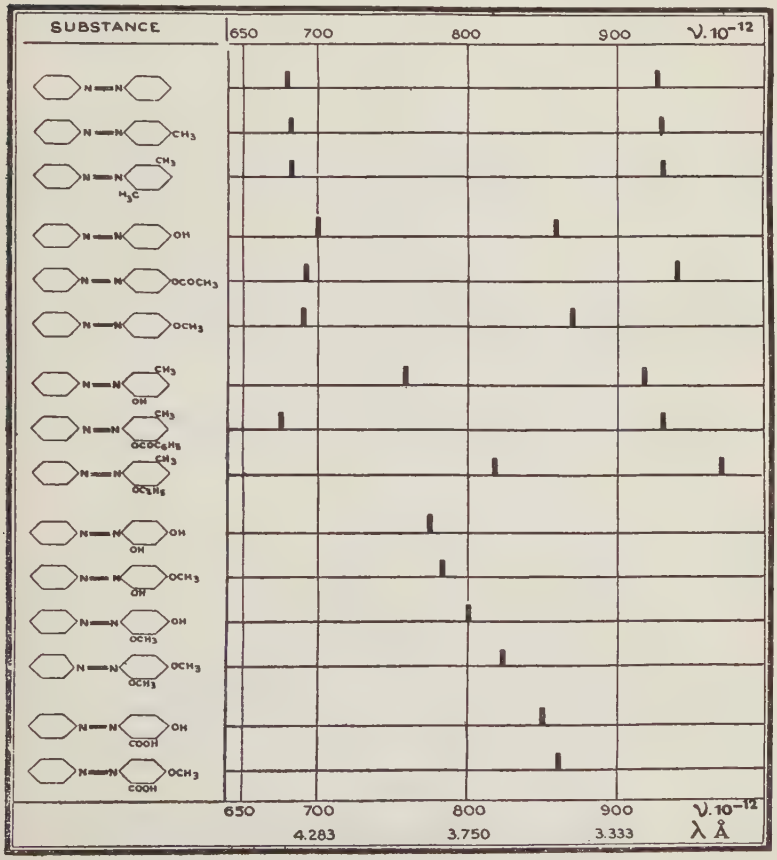
(tableau II).

L'introduction de la fonction OH en ortho déplace les bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde. L'estérification provoque un déplacement des bandes, de même que pour le dérivé para-substitué ; mais dans ce cas l'éthérification de l'oxhydryle amène un changement appréciable du spectre d'absorption, ce qui montre que la transformation de oxhydrile en alcoxy n'a que peu d'action quand il est en para mais en a une plus importante lorsqu'il est en ortho.

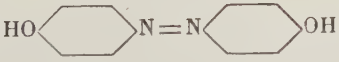
Par l'étude de ces deux séries *a*) et *b*) qui n'ont qu'un seul groupement fonctionnel (le groupe CH_3 ne modifiant pas l'absorption), nous voyons que l'absorption varie suivant la position de ce groupement.

Dans les mesures de vitesse de réduction nous avons aussi observé une différence entre les dérivés ortho et para.

Tableau II



c) Série :



et dérivés éthylés (fig. 17, tableau III). Les spectres de *p-p'*-dioxyazobenzène et de ses mono- et diéthers sont à peu près semblables. De même que pour le para-oxyazobenzène l'éthérification n'amène que peu de changements du spectre. Le dérivé monoéthylé a été étudié en

milieu benzénique et alcoolique pour être comparé, d'une part avec le *p-p'*-dioxyazobenzène, insoluble dans le benzène et soluble dans l'alcool, et le *p-p'*diéthyloxyazobenzène, soluble uniquement dans le benzène. Remarquons que le changement de solvant ne modifie pas sensiblement le spectre.

Tableau III

SUBSTANCE	600	700	800	900	1.000	1.100	1.200	$\nu.10^{-12}$
HO—N=N—OH								
HO—N=N—OC_2H_5								
HO—N=N—$CONH_2$								
HO—N=N—SO_2NH_2								
HO—N=N—AsO_3H_2								

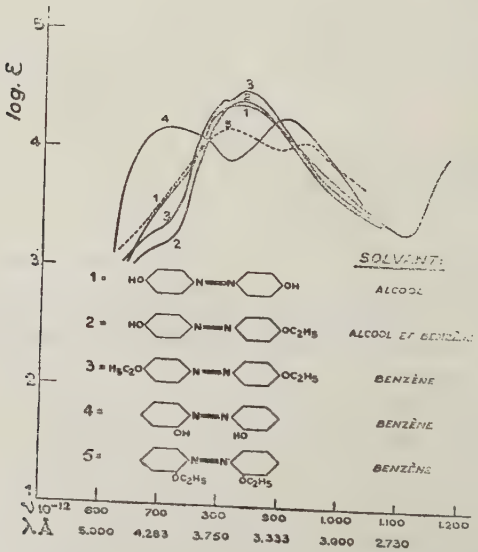
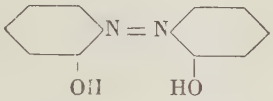


Fig. 17

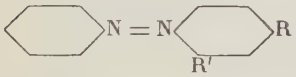
Si on compare le spectre du para-oxyazobenzène à celui du *p*-*p'*-dioxyazobenzène (tabl. II et III) on observe que l'addition d'un deuxième oxhydryle en para change l'absorption. Or nous avons trouvé, lors des mesures d'hydrogénation, que les dérivés dihydroxylés se réduisaient plus lentement.

d) Série :



et son diéthyléther (fig. 17) Dans cette série nous retrouvons le même phénomène que pour les dérivés monohydroxylés : action spéciale des groupes oxhydryles ou alcoxy, substitués en ortho par rapport à la liaison azoïque. Ce fait a été signalé par Cook et ses collaborateurs (70). Ils ont en effet trouvé que l'ortho-azophénol et ses éthers méthylés possédaient une bande intense autour de 4 000 Å, seuls dérivés azoïques présentant cette particularité parmi ceux qu'ils ont étudiés.

e) Série :

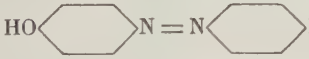


R = OH, OCH_3
R' = OH, OCH_3, COOH (tableau II).

Ces produits n'ont qu'une bande d'absorption ; l'éthérification d'une ou deux fonctions n'amène que peu de changements ; or dans les mesures de vitesse de réduction il n'y a que le dérivé diméthoxylé qui présentait une différence de vitesse de réduction assez appréciable.

Dans le cas de la substitution des groupements fonctionnels OH et COOH, dans le même noyau benzénique, le fait que la fonction oxhydryle soit méthylée ou non change très peu le spectre d'absorption alors que les courbes de vitesse de réduction sont très différentes.

f) Série :

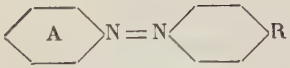


(tableau III).

Dans cette série il n'y a qu'une bande d'absorption. C'est la position en para qui détermine l'absorption car la nature du groupement R = OH, OC_2H_5, $CONH_2$, SO_2NH_2, AsO_3H_2, ou COOH modifie peu la position du maximum de leur bande principale.

Bien que ces molécules aient des groupements fonctionnels différents, leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet sont très voisins. Pourtant ici encore il est à remarquer que la vitesse de réduction de ces molécules est très différente.

g) Série :



$R = SO_2NH_2$ ou AsO_3H_2 (fig. 18, 19, 20)

avec un ou plusieurs substituants sur le noyau A.

Nous avons vu que les deux dérivés avec un OH en para sur A ont même spectre d'absorption. Si l'on considère les dérivés avec deux OH sur A, dont l'un en para et l'autre en ortho par rapport à la liaison

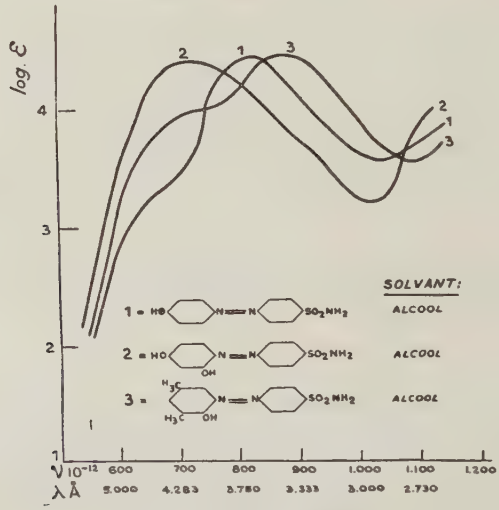
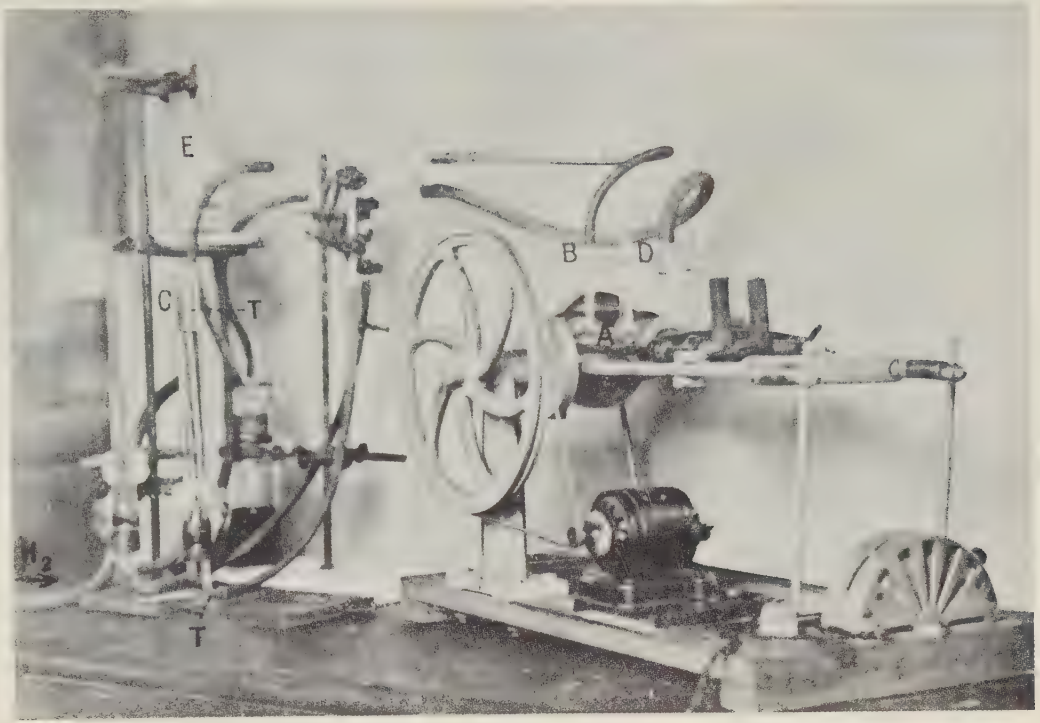


Fig. 18

azoïque, on observe que l'addition d'un oxhydryle en ortho n'a pas la même action dans les deux cas : le déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est plus accentué pour le dérivé à fonction SO_2NH_2 que pour le dérivé possédant le groupe AsO_3H_2. De même lorsque A est égal à :

les spectres sont différents : pour le dérivé acide arsinique il y a une deuxième bande d'absorption à 4 275 Å qui n'est qu'amorcée pour le dérivé à fonction sulfamide.



Appareil à hydrogénation.

Ces absorptions dissemblables peuvent être dues à un couplage différent entre la fonction oxhydryle, d'une part, et le groupement fonctionnel, SO_2NH_2 ou AsO_3H_2, d'autre part. Dans ce cas nous avons observé aussi des vitesses de réduction différentes avec action variable de l'oxhydryle en ortho.

Le spectre d'absorption de :

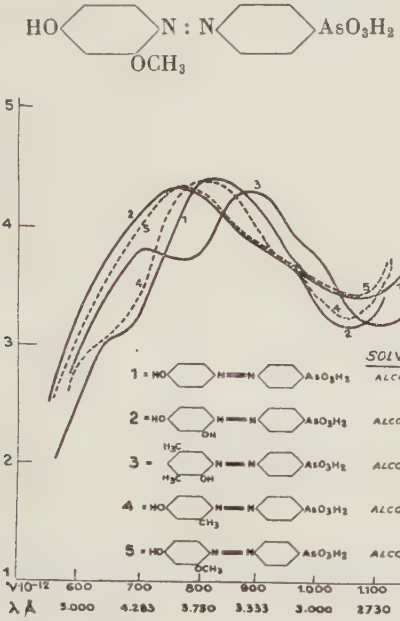
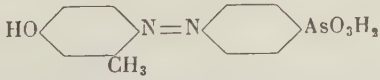


Fig. 19

est à peu près identique à celui du dérivé non éthérifié, alors que nous avons vu que les vitesses de réduction sont très différentes. De même, le dérivé :



a un spectre très voisin de la molécule non méthylée et là encore nous avons observé un changement dans les vitesses de réduction (fig. 19).

Quant au dérivé *p-p'*-disulfamide azobenzène, son spectre d'absorp-

tion a été effectué en solution hydro-alcoolique alcalinisée, et a été comparé à celui de l'oxy-4 sulfamide-1 azobenzène-4-1', dans le même milieu. On observe un changement considérable de l'absorption avec déplacement des bandes (fig. 20). Le remplacement de l'oxhydryle par un deuxième groupe sulfamide a donc une action à distance sur la liaison azoïque. Or, ici encore, nous avons trouvé de grandes différences dans les mesures de vitesse de réduction.

Cette étude des spectres d'absorption de dérivés azoïques du benzène a montré que l'introduction ou le déplacement de groupements fonction-

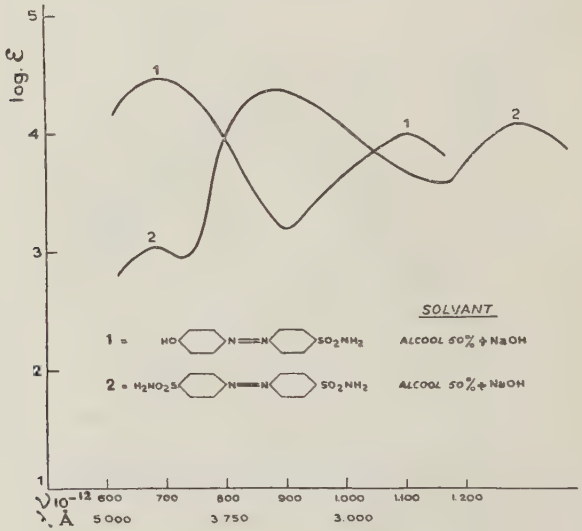


Fig. 20

nels par rapport à la fonction — N = N — est accompagné d'un changement de l'absorption de ces molécules. La présence de groupes en ortho a une action spéciale par suite de leur proximité avec la liaison azoïque.

---

(1) Nous tenons à remercier très vivement Mme Ramart qui a bien voulu nous communiquer les spectres d'absorption d'un certain nombre de combinaisons azoïques dont les études n'ont pas encore été publiées. Nous remercions également Mme Guilmard pour les analyses spectrographiques qu'elle a bien voulu effectuer.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ THÉRAPEUTIQUE

Nous avons vu que l'activité antibactérienne des dérivés azoïques du *p*-aminophénylsulfamide est conditionnée par la réduction de leurs molécules avec libération de *p*-aminophénylsulfamide.

On a très peu de données précises sur les moyens de réduction dont disposent d'une part, l'organisme animal, d'autre part, les microorganismes. Il y a certainement spécificité de ces moyens de réduction car les molécules à liaison azoïque ne sont pas toutes réduites avec la même facilité. Il est possible aussi que les proportions d'azoïques réduits varient suivant l'espèce animale.

Chez l'homme et l'animal, les dérivés de la benzidine, le rouge de trypan et le bleu de trypan sont éliminés tels quels. De même le pyridium est retrouvé presque inchangé dans l'urine. Szancer (72), Walton et Lawson (73). Par contre, Sisley et Porcher (16) signalent la réduction du rouge orangé à la condition qu'il soit donné par voie orale car s'il est administré par voie parentérale, il n'y a pas de réduction.

Fierz-Jadassohn et Stoll (74) ont montré la décomposition dans l'organisme de l'azoïque de l'atoxyl.

Elson et Warren (75) en traitant des rats par de l'azobenzène injecté dans le péritoine ont trouvé dans l'urine de l'aniline et de la benzidine ; la présence de ce dernier corps indiquant qu'une certaine partie de l'azobenzène a été réduite en hydrazobenzène.

Enfin, nous avons signalé précédemment les recherches faites par Tréfouël, Nitti et Bovet (7), Füller (11), Marshall (12), Long et Bliss (10) sur la réduction dans l'organisme de la sulfamidochrysoïdine et du prontosil soluble. Ces produits libèrent le *p*-aminophénylsulfamide qui seul est bactéricide.

Dans le domaine des microorganismes on retrouve aussi cette spécificité. Domagk avait signalé la non-activité de la sulfamidochrysoïdine *in vitro*, sur le streptocoque en particulier, c'est-à-dire qu'elle n'avait pas d'action sur les microbes dans le milieu de culture. Depuis, de nombreux chercheurs, V. de Francissis (76), Kujumgieff (77), Spink et Hurd (78) ont montré que certains microorganismes avaient la faculté de réduire *in vitro* le Prontosil. Ces bactéries possèdent donc le moyen de couper la liaison — N = N —.

D'autres auteurs ont recherché si les extraits d'organes pouvaient réduire le Prontosil. Engel (79) a obtenu une réduction avec la pulpe de rein. Bernheim (80) a montré que le foie de rat réduisait le Prontosil et que la vitesse de réduction était plus grande si on ajoutait au milieu de la cystéine. Dans le même ordre d'idées, Mellon, Gross et Cooper (81) ont obtenu une action bactériostatique plus grande du

Prontosil en injectant simultanément un réducteur tel que le formol déhydrosulfoxylate de sodium ; ils augmentaient ainsi le pouvoir réducteur de l'organisme.

Il faut noter qu'il existe une grande différence dans les vitesses d'élimination d'un produit réduit ou non suivant son mode d'administration. Kellner (82), Levaditi et Vaisman (83) ont signalé que dans le cas d'un azoïque injecté sous la peau, 23 jours après on en trouve encore au lieu d'injection. D'autre part la solubilité plus ou moins grande du produit due à sa constitution chimique doit faciliter son passage plus ou moins rapide des tissus dans le sang, ou de l'intestin dans le sang. Fuller (11).

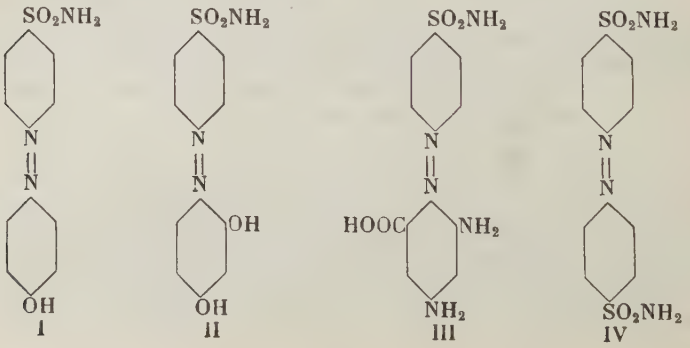
Tous ces faits montrent bien, et la complexité du problème de la réduction de la double liaison — N = N — par les organismes vivants, et la limitation de nos connaissances sur ce sujet.

Le produit introduit par voie orale peut être réduit dans l'intestin par les microorganismes qui y vivent normalement en saprophytes ; mais s'il existe également des microorganismes pathogènes, ceux-ci peuvent aussi contribuer à la réduction de la fonction azoïque. D'autre part, on connaît la présence dans l'organisme animal, comme chez les microorganismes, de systèmes oxydo-réducteurs enzymatiques très actifs, Barron et Jacobs (84). Les composés ayant une fonction sulfhydryle, tels que la cystéine et le gluthation, peuvent agir comme donateur d'hydrogène. C'est ce fait qui avait conduit Bliss et Long (13) et Tréfouël, Nitti, Bovet et Hamon (17) à essayer certaines réductions d'azoïques *in vitro* avec la cystéine.

Nous avons fait deux séries d'expériences, d'une part la mesure de l'activité antibactérienne des azoïques, comparée à celle exercée par le *p*-aminophénylsulfamide, et, d'autre part, des mesures de la vitesse des réductions effectuées par l'organisme.

Chez les animaux, c'est par le dosage dans le sang et l'urine des produits résultant de la coupure de la molécule que l'on peut mesurer la vitesse de réduction du produit administré.

Nos expériences ont porté sur les produits suivants :



A. — MESURES D'ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE (SOURIS) (tableau : IV)

De l'étude de ce tableau il ressort que : le produit II a une activité supérieure à celle des trois autres produits, mais un peu inférieure à celle du *p*-aminophénylsulfamide. Quant aux trois autres corps, leur activité croît dans l'ordre suivant : IV, I, III.

On peut connaître les vitesses de passage dans les humeurs des produits ingérés par la simple observation de la coloration des téguments : dans le cas de II la coloration est presque immédiate (1/4 après ingestion) ; dans le cas de IV elle n'est légèrement visible qu'après 24 heures.

B. — MESURES DES VITESSES D'ÉLIMINATION DES PRODUITS DE RÉDUCTION D'AZOÏQUES (COBAYE)

Le dosage du *p*-aminophénylsulfamide dans le sang est effectué par la méthode de Marshall (38).

TABLEAU V

Comparaison entre les produits I, II, IV et le p-*aminophénylsulfamide.*

Administration par voie orale : 1 g./kg. (en émulsion dans gélose à 1 o/oo).

Sang prélevé par ponction cardiaque.

Résultats exprimés en milligrammes de *p*-aminophénylsulfamide par 100 cm³ de sang.

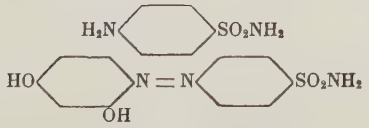
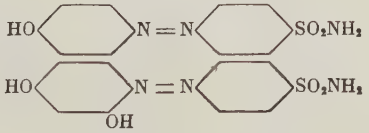
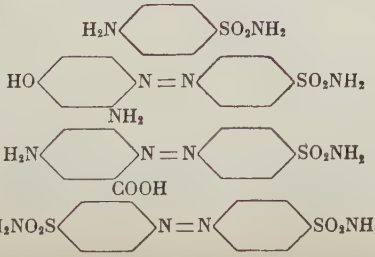
Temps en heures après ingestion	1 162 F	I	II	IV
3/4 d'heure. . . .	45 mg.	0,76	1,84	0,56
2 heures	46,8 »	4,76		0,56
2 1/2 h.			2,8	
4 heures	37,2 »	8,0	3,24	0,60
6 heures	26,4 »	16,0	2,24	0,88
24 heures	1,72 »	3,24	0,88	1,88

Ce tableau montre qu'il existe une différence d'élimination considérable entre les azoïques I et II, d'une part et I et IV d'autre part. Il faut noter que pour chaque molécule réduite du produit IV il y a libération de 2 molécules de *p*-aminophénylsulfamide. Il semble donc que dans l'organisme l'azoïque IV soit réduit beaucoup plus lentement que les deux autres produits. Ceci a été signalé par Flynn et Kohl (85).

Tableau IV

Action sur le streptocoque. Souche Dig. 7.

Inoculation : 1/2 cm³ intrapéritonéale. Dil. Tyrode 1/100 000.
Virulence : Tous les témoins meurent en moins de 24 heures dans chaque expérience.
Traitement : Jour de l'inoculation et jour suivant.

Expérience	Produit	Traitement	Nombre de souris inoculées	Jours après l'inoculation 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
		mg./20 g.		Nombre de souris survivantes
1935			4	4 3 3 2 2 2 2 1
		2,50 buccal 2 jours	4	4 3 2 2 1 1 0 0
1935		1,25 buccal 2 jours	4	3 3 3 2 2 2 2
			4	4 4 4 4 4 4 4
1946		10 buccal 2 jours	10	10 10 10 6 4 3 3 2 2 2
			10	9 8 7 3 2 2 2 2 2 2
			10	10 10 7 3 3 2 2 2 2 2
			10	8 4 1 1 1 1 1 1 1 1

Mais, dans l'interprétation de ces résultats, il ne faut pas oublier l'intervention de certaines propriétés physiques de la molécule telle que la solubilité. En effet, deux phénomènes se passent simultanément : l'élimination de la molécule entière non réduite (ce que l'on observe par la coloration des urines et des téguments), et l'élimination des produits de coupure ; ce sont ces derniers qui indiquent la quantité de produit réduit. Dans le cas du corps II il se peut que sa très grande diffusibilité entraîne son élimination rapide sous forme de molécule entière. C'est ce que semble indiquer le chiffre élevé trouvé après 3/4 d'heure et qui n'augmente que très peu ensuite à l'inverse de ce qui se passe pour le I (Nous n'avons malheureusement fait qu'une expérience comparative ne disposant pas d'une quantité suffisante de produit).

Si nous comparons les résultats de ces deux ordres d'expérience, *nous voyons que ce sont les produits qui sont réduits le plus rapidement qui ont l'activité antibactérienne la plus grande.* Le produit IV, qui protège très faiblement la souris contre l'infection streptococcique, se réduit très lentement.

Nous avons vu précédemment, au cours des expériences d'hydrogénation avec le nickel de Raney, que la réduction de IV est très lente, alors que celle de II qui a un OH en ortho est très rapide. Nous pouvons donc conclure que pour ces corps il existe un parallélisme entre les vitesses de réduction *in vitro* en présence d'un catalyseur métallique, et la réduction qui s'opère dans l'organisme dans les conditions expérimentales considérées.

Dans leur travail sur l'élimination du *p-p'*-azobenzène disulfamide Flynn et Kohl (85) ont trouvé que 14 o/o seulement du produit injecté par voie sous-cutanée étaient récupérés dans l'urine, et que 61 o/o de ce produit récupéré se trouvaient sous une forme plus oxydée que l'amine. Dans nos expériences sur la réduction de ce produit, nous avons vu que c'est à partir du stade hydrazoïque :

que la réduction devenait lente. Nous avons pensé que le produit (signalé par ces auteurs) éliminé sous forme plus oxydée que l'amine pouvait être l'hydrazoïque. Pour vérifier ceci nous avons essayé de faire des dosages d'hydrazoïques parallèlement à des dosages de *p*-aminophénylsulfamide dans l'urine des lapins ayant reçu par voie orale de l'azoïque IV. Pour le dosage de l'hydrazoïque nous avons employé la méthode de Curme (39) décrite précédemment. Ces expériences n'ont pas donné de résultats cohérents, les quantités de produit éliminé étant très faibles, et les volumes d'urine prélevée par sondage extrêmement variables. D'autre part, l'urine de lapin non traité contient des produits oxydables par la solution d'iode.

CHAPITRE IV

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA STRUCTURE LE COMPORTEMENT THÉRAPEUTIQUE ET LES SPECTRES D'ABSORPTION

Si dans la série des produits étudiés nous considérons les modifications des vitesses de fixation de l'hydrogène lors des changements de nature ou de position des groupes fonctionnels dans la molécule, nous voyons que dans certains cas il y a une modification concomitante des spectres d'absorption et que dans d'autres cas les variations de vitesse de réduction ne sont accompagnées d'aucun changement des spectres.

A quoi peut-on attribuer cette différence ?

Nous savons que le spectre d'absorption d'un azoïque nous renseigne sur la structure de la molécule contenant la fonction $-N=N-$. Quand un groupement fonctionnel est ajouté ou déplacé sur l'un ou l'autre des noyaux benzéniques, il modifie la structure électronique de cette liaison par action directe, ou se transmettant par chaîne. Donc tout changement de spectre indiquera un changement de la structure de la liaison azoïque.

Si nous considérons maintenant les vitesses de réduction nous avons vu que d'après les théories de la catalyse hétérogène il y a deux facteurs importants qui interviennent quand la seule variable du système d'hydrogénation catalytique est la structure de la molécule à hydrogéner : d'une part, la labilité de la liaison $-N=N-$, et, d'autre part. les vitesses d'absorption et de désorption de cette molécule sur le catalyseur.

D'après les mesures de vitesse de réduction, il est difficile de séparer l'influence de l'un ou l'autre de ces facteurs. Ce qui nous intéresse particulièrement, c'est le premier facteur qui traduit la plus ou moins grande facilité de cette liaison à fixer l'hydrogène.

Il nous semble que c'est l'étude des spectres d'absorption qui permet dans une certaine mesure de déterminer quels sont les cas où le changement de vitesse de réduction correspond à un changement de la réactivité de la liaison $-N=N-$. Dans les molécules considérées, chaque fois que l'introduction ou le déplacement d'un groupe fonctionnel amène une modification du spectre d'absorption, on pourra dire que le changement de vitesse de réduction observé correspond pour une part à une variation de la réactivité de la liaison azoïque. Et dans les cas où les changements de vitesse de réduction ne sont pas accompagnés de modification des spectres d'absorptiou (forme et position), on peut supposer que ces changements sont dus aux autres facteurs influant la vitesse d'hydrogénation (vitesse d'adsorption et de désorption, orien-

tation de la molécule sur le catalyseur). Toutefois le fait que nous n'ayons pas trouvé de variations dans le spectre d'absorption de certaines séries n'implique pas qu'on ne puisse en déceler par une analyse spectrale plus poussée. En effet, certaines variations d'absorption peuvent être masquées ou se trouver dans un ultra-violet plus lointain, ou encore se traduire par une différence dans l'intensité d'absorption, intensité que nous n'avons pu évaluer avec précision.

Cette étude parallèle des déterminations des spectres d'absorption et de leur vitesse de réduction permet donc de préciser dans quelle mesure la structure propre de la liaison entre les deux azotes intervient dans la facilité de fixer deux molécules d'hydrogène. Ceci semble vérifié dans les cas de dérivés à substituants en ortho : leurs spectres se différencient des autres spectres, ce qui indique une structure particulière de la liaison azoïque par suite d'interréactions entre cette liaison et le groupe à proximité. Ce changement de structure se traduit par une réactivité plus grande de cette liaison car nous observons de façon à peu près constante un accroissement de la vitesse de réduction des dérivés ortho-substitués. Nous pensons donc que cette augmentation de la vitesse de réduction observée dans le cas de molécules contenant un groupe fonctionnel en ortho, peut être attribuée à l'influence exercée par cette fonction sur la liaison azoïque. Mais on ne peut complètement éliminer la possibilité de l'influence des facteurs d'adsorption et d'orientation de la molécule sur les centres actifs du catalyseur, facteurs qui peuvent être favorisés par un groupement en ortho.

Dans l'étude de l'activité thérapeutique des dérivés azoïques sulfamidés nous avons noté le parallélisme existant entre les vitesses de réduction effectuées *in vitro* par catalyse métallique et les réductions effectuées dans l'organisme. Nous avons vu aussi que l'activité antibactérienne était fonction de cette vitesse d'hydrogénation avec coupure de la molécule et nous avons observé une action antibactérienne accrue par la présence dans la molécule du produit administré, d'un groupement fonctionnel en ortho par rapport à la liaison azoïque.

Nous voyons donc les vitesses de réduction de certaines molécules azoïques varier dans le même sens, suivant leur structure, par deux moyens de réduction totalement différents. Ceci est encore en faveur de l'hypothèse que la présence d'une fonction en ortho rend la liaison plus labile, car la réduction effectuée dans l'organisme ne suppose pas l'intervention de facteurs semblables à ceux agissant dans la catalyse hétérogène.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié la réduction en présence de nickel de Raney d'un certain nombre de dérivés azoïques du benzène. Nous avons trouvé :

1) *Que la vitesse de réduction varie suivant la structure de la molécule azoïque, c'est-à dire suivant la position et la nature des*

groupements fonctionnels substitués dans l'un ou l'autre des noyaux benzéniques.

2) *Que les groupes fonctionnels substitués en ortho par rapport à la liaison azoïque ont une action particulière sur la vitesse de réduction : l'hydrogénation se fait à une vitesse plus grande.*

3) *Que la nature du solvant a une influence sur la vitesse de réduction, et que pour certaines molécules, telles que l'azobenzène, la vitesse d'hydrogénation est d'autant plus grande que le solvant est plus polaire.*

Parallèlement à l'étude des vitesses de réduction nous avons effectué l'analyse spectrale dans l'ultra-violet de ces mêmes dérivés azoïques et nous avons observé que les changements de structure obtenus par introduction ou déplacement de groupements fonctionnels sont accompagnés de variations des spectres d'absorption. Comme dans l'étude des vitesses de réduction nous trouvons *une action particulière des groupements ortho-substitués, les spectres de ces dérivés étant nettement différenciés.*

Nos recherches sur l'activité thérapeutique de ces produits ont été limitées à la série des dérivés azoïques du *p*-aminophénylsulfamide car c'est uniquement cette molécule, libérée lors de la réduction, qui présente une activité antibactérienne. Nous avons observé que ce sont les produits réduits le plus rapidement dans l'organisme qui ont l'activité antibactérienne la plus grande. De plus nous trouvons un parallélisme entre les vitesses de réduction effectuées *in vitro* en présence de nickel de Raney et dans l'organisme, avec la même activation de la vitesse d'hydrogénation produite par un groupement fonctionnel substitué en ortho par rapport à la liaison azoïque.

De l'étude de ces trois ordres de détermination nous pouvons dire, en conclusion, qu'à tout changement dans la structure de la molécule azoïque dans les séries considérées, mis en évidence par l'étude de son spectre d'absorption, correspond un changement de réactivité chimique décelé par des vitesses de réduction variables, que cette réduction soit effectuée *in vitro* par catalyse métallique, ou *in vivo* dans l'organisme animal ; et que, dans le cas particulier des molécules avec substitution en ortho par rapport à la liaison azoïque, cette liaison acquiert des propriétés spéciales dues à la proximité du groupe fonctionnel substitué. Cet accroissement de la réactivité de la liaison —N=N— se traduisant par une augmentation de la vitesse de fixation de l'hydrogène, aussi bien *in vitro* qu'*in vivo*. Ceci montre à nouveau combien la structure de la molécule est déterminante dans le comportement thérapeutique.

BIBLIOGRAPHIE

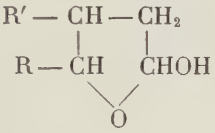
1. Eisenberg. — *Zentral. f. Bakt.*, **71** (1913), 420.
2. Tchitchibabin et Zeide. — *J. Russ. Physiol. Chem. Soc.*, **46** (1914), 1216.
3. G. Domagk. — *Deutsche med. Woch.*, **61** (1935), 250.

4. C. Levaditi, A. Vaisman. — *C. R. A. S.*, **200** (1935), 1694.
5. F. Nitti, D. Bovet. — *C. R. Soc Biol.*, **119** (1935), 1277.
6. L. Colebrook, M. Kenny. — *Lancet*, **230** (1936), 1279.
7. Mme et J. Tréfouël, F. Nitti, D. Bovet. — *C. R. Soc. Biol.*, **120** (1935), 756 ; *id* , **122** (1936), 258 ; *Annales de l'Institut Pasteur*, **58** (1937), 30.
8. P. Goisselet, R. Despois, P. Gailliot, K. Mayer. — *C. R. Soc. Biol.*, **121** (1936), 1082.
9. A. Buttle, W. Gray, D. Stephenson. — *Lancet*, **230** (1936), 1286.
10. P. Long, E. Bliss. — *J. A. Med. Ass.*, **108** (1937), 32.
11. A. Fuller, P. Lond. — *Lancet*, **1** (1937), 194.
12. E. K. Marshall. — *J. A. Med. Ass.*, **108** (1937), 953.
13. E. Bliss, P. Long. — *John Hopk. Hosp. Bull.*, **60** (1937), 149.
14. L. Colebfook, A. Buttle, R. A. O. Meara. — *Lancet*, **2** (1936), 1323.
15. F. Nitti, D. Bovet. — *Revue d'Immunologie* (1936), 460.
16. P. Sisley, C. Porcher. — *C. R. A. S.*, **152** (1911), 1062.
17. Mme et J. Tréfouël, F. Nitti, D. Bovet, V. Hamon. — *C. R. Soc. Biol.*, **129** (1938), 950.
18. Mme Ramart-Lucas. — *Bull. Soc. Chim.*, **9** (1942), 852.
19 Sabatier et Senderens. — *Bull. Soc. Chim.*, **35** (1906), 259.
20. A. Skita. — *Ber.*, **45** (1912), 3312.
21. A. Brochet. — *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, **88** (1922), 703.
22. L. Andrew, A. Lowy. — *J. A. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1411.
23. W. Whitmore, A. Revurkas. — *J. A. Chem. Soc.*, **59** (1937), 1500.
24. H. Adkins. — *Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Chromium Oxide and Nickel Catalysts* (1937).
25. A. Cook. — *J. Chem. Soc.* (1938), 876.
26. H. Adkins. — *Jour. Phys. Chem.*, **35** (1931), 1684.
27. R. Paul. — *Bull. Soc. Chim.*, **7** (1940), 296.
28. E. Rideal. — *Id.* [4], **33** (1923), 1326.
29. S. Berkman, J. Morrell, G. Egloff. — *Catalysis*, New-York (1940).
30. G. Vavon. — *Revue des Sciences pures et appliquées*, **35** (1924), 505.
31. M. Delépine, A. Horeau. — *Bull. Soc. Chim.* vol. **4** (1937), 31.
32. J. Bougault, E. Cattelain, P. Chabrier. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1699.
33. E. Maxted, V. Stone. — *J. Chem. Soc.*, **1** (1934), 26.
34. E. Maxted, H. Evans. — *Id.*, **1** (1937), 603.
35. E. Maxted, R. Titt. — *Jour. Soc. Chem. Ind.* (1938), 197.
36. W. Cake — *J. A. Chem. Soc.*, **44** (1922), 859.
37. W. Carothers, R. Adams. — *Id.*, **47** (1925), 1047.
38. E. K. Marshall, A. C. Bratton. — *J. Biol. Chem.*, **128** (1939), 537.
39. G. Curme. — *J. A. Chem. Soc.*, **35** (1913), 1143.
40. W. Latimer, C. Porter. — *J. A. Chem. Soc.*, **52** (1930), 206.
41. G. Wheland, L. Pauling. — *Id.*, **57** (1935), 2086.
42. R. Daudel, A. Pullman. — *C. R. A. S.*, **221** (1945), 201 ; **222** (1946), 288.
43. A. et B. Pullman. — *Experentia*, **2** (1946), 364.
44. B. Pullman. — *C. R. A. S.*, **222** (1946), 1501.
45. I. Langmuir. — *J. A. Chem. Soc.*, **38** (1916), 2221 ; **39** (1917), 1848.
46. W. Harkins. — *Id.*, **39** (1917), 354.
47. H. Kruyt, C. van Duin. — *Rec. Trav. Chim.*, **40** (1921), 249.
47 *bis*. L. Sutton. — *Proc. Roy. Soc.* (London), A, **133** (1931), 668.
48. G. Vavon. — *Bull. Soc. Chim.*, **41** (1927), 1253.

49. M. Tiffeneau, Orekhoff. — *Structure et Activité Chimique.* Institut International de Chimie Solvay (1926).
50. Karl Kindler. — *Annalen.* **464** (1928), 278.
51. F. Watson. — *Modern theories of Organic Chemistry.* Oxford University Press (1941).
52. D. Peacock. — *Nature* **129**, (1932), 57.
53. C. Hinshelwood, A. Legard. — *J. Chem. Soc.* (1935), 587.
54. P. Montheard. — Thèse de Doctorat, Paris (1941).
55. D. H. Hey. — *J. Chem. Soc.* (1928), 2321.
56. G. Branch, D Yadroff. — *J. A. Chem. Soc.*, **56** (1934), 2568.
57. J. Dippy, D. Evans, J. Gordon, R. Lewis, H. Watson. — *J. Chem. Soc.* (1937), 1421.
58. J. Dippy, R. Lewis. — *Id.* (1937), 1426.
59. Brockman. — *Electro-Organic Chemistry*, New-York (1926), 240.
60. K. Taipale. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc. Chem. Part.*, **57** (1925), 487; C. A. (1926), 3282.
61. L. Michaelis, Hiblert. — *Ber.*, **41** (1908), 1080.
62. W. Harkins, E. Davies, G. Clark. — *J. A. Chem. Soc.*, **39** (1917), 541.
63. Baly. — *Chem. Soc. Trans.*, **101** (1912), 1475.
64. G. Hartley — *Nature*, **140** (1937), 281 ; *J. Chem. Soc.* (1938), 633.
65. A. H. Cook. — *J. Chem. Soc.* (1939), 1309.
66. R. Kuhn, F. Bar. — *Liebig. Ann.*, **516** (1935), 143.
67. J. Uemura, Y. Inamura. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **10** (1935), 169; C. A. (1935), 6217.
68. A. Burawoy. — *J. Chem. Soc.*, **2** (1937), 1865.
69. A. Porgratz, G. Markgraf. — *Ber.*, **71** B (1938), 1287.
70. A. H. Cook, D. G. Jones, J. B. Polya. — *J. Chem. Soc.* (1939), 1315.
71. Mme Ramart-Lucas. — *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **10** (1943), 36, 127, 223 ; **12** (1945), 814.
72. H. Szancer. — *Jour. Pharm. et Chimie*, **13** (1931), 532.
73. R. Walton, E. Lawson. — *J. Pharm. Exp. Therap* , **51** (1934), 200.
74. H. Fierz, W. Jadassohn et W. Stoll. — *J. Exp. Med.*, **65** (1937), 339.
75. E. A. Elson, F. L. Warren. — *Biochem. Jour.* (1944), 217.
76. V. de Franciscis, V. Fabrizio. — *Pathologica*, **32** (1940), 49.
77. I. Kujumgieff. — *Giorn. Batteriol. Immunol.*, **20** (1938), 1010 ; C. II (1939), 3448.
78. W. Spink, F. Hurd, J. Jermsta. — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **43** (1940), 172.
79. C. Engel — *Acta Neerl. Physiol.*, **8** (1938), 120 ; C. II (1939), 1708.
80. F. Bernheim. — *J. Pharm. Exp. Therap* , **71** (1941), 344.
81. R. Mellon, P. Gross, F. Cooper. — *Sulfanilamide Therapy of Bacterial infections* (1938).
82. K. Kellner. — *Thèse de Médecine*, Paris (1936).
83 C. Levaditi, A. Vaisman. — *C. R. Soc. Biol.*, **121** (1936), 803.
84. E. Barron, H. Jacobs. — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **37** (1937), 10.
85. Laura, M. Flynn, M. Kohl. — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **47** (1941), 466.

RÉDUCTIONS CONDENSATRICES

SYNTHÈSE DES α-HYDROXYTÉTRAHYDROFURANNES DU TYPE :



PASSAGE AUX GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES DU TYPE : $R-CHOH-CH(R')-CH_2-CH_2OH$

Par Charles GLACET

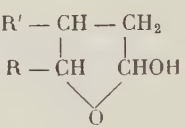
INTRODUCTION

La réduction de l'acroléine, par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique, avait permis à Griner (1) de préparer le divinylglycol ; la réduction de l'aldéhyde crotonique, réalisée dans les mêmes conditions par Charon (2), conduisit au dipropényl glycol. Cette méthode, appliquée par J. Wiemann (3) à un mélange de deux aldéhydes α-éthyléniques, a permis d'obtenir avec un bon rendement les α-glycols diéthyléniques dissymétriques du type : $R-CH=CH-CHOH-CHOH-CH=CHR'$; plus tard cet auteur et moi-même (4) améliorâmes le rendement en substituant la poudre de zinc au couple zinc-cuivre, ce qui permit d'opérer plus rapidement en milieu rendu plus homogène grâce à une agitation vigoureuse. Le mécanisme de la réaction serait le suivant : ionisation de la liaison carbonylée de l'aldéhyde en l'ion $R-\overset{+}{C}H-\overset{-}{O}$, qui, fixant un proton, donne l'ion $R-\overset{+}{C}H-OH$, lequel se déchargeant sur le métal conduit au radical $R-CHOH-$, ou plus probablement (5) à l'ion $R-\overset{-}{C}HOH-$; la soudure de deux ions de charge contraire conduit au glycol $R-CHOH-CHOH-R$ ou $R-CHOH-CHOH-R'$.

Il est vraisemblable que l'ionisation d'un aldéhyde α-éthylénique ne s'arrête pas à la liaison C=O, mais que par résonance on obtient l'ion tétrapolaire : $R-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H-\overset{-}{O}$; on s'est demandé s'il ne serait pas possible de fixer un ion hydrogène sur chacun des centres négatifs de cet ion tétrapolaire. J'ai donc repris la réduction des aldéhydes α-éthyléniques en variant les conditions expérimentales, en utilisant notamment des poudres de métaux plus électropositifs que le zinc.

Dès le début des recherches, il est apparu que la réaction de réduction peut être différente de celle que produit l'emploi du zinc et de l'acide acétique. Je me suis attaché à préciser les conditions expérimentales les plus favorables, à étudier les structures et quelques-unes des propriétés des corps isolés.

Il est maintenant certain qu'il s'agit d'α-hydroxytétrahydrofurannes du type :



$R = C_6H_5$ ou $CH_2=CH$ ou $CH_3-CH=CH$; $R' = H$ ou CH_3.

A ma connaissance il n'a pas encore été signalé d'α-hydroxytétrahydrofurannes à chaîne latérale éthylénique ; ils conduisent facilement, par hydrogénation ménagée, aux α-hydroxytétrahydrofurannes saturés correspondants. Peu de représentants de cette dernière série sont actuellement connus ; ils résultent généralement de l'action de l'ozone sur des alcools éthyléniques selon Helferich (6) ; obtenus en faible quantité ces alcools ont été peu étudiés.

Ils présentent pourtant un intérêt marqué du fait de leur parenté avec les sucres furanniques ; leur déshydratation permet de passer avec facilité à des carbures dihydro et tétrahydrofuranniques ; la position de l'oxhydrile diminue la stabilité de l'hétérocycle, ce qui permet d'obtenir quantitativement, par hydrogénation catalytique, des γ-glycols primaires secondaires dont la littérature est si pauvre.

Les α-hydroxytétrahydrofurannes à chaîne latérale non saturée sont des corps fragiles, sensibles à l'action de l'oxygène de l'air, des alcalis et surtout des acides. Leur identification a été rendue délicate par suite du manque de points de comparaison ; elle a généralement nécessité la synthèse difficile des produits de transformation, eux-mêmes inconnus.

J'ai pensé qu'au lieu de généraliser largement la réaction il était préférable, dans ce domaine peu fouillé, d'établir aussi solidement que possible les structures des corps obtenus ; c'est pourquoi je me suis limité à l'étude de la réduction de l'acroléine, de l'aldéhyde crotonique, et du mélange aldéhyde crotonique-aldéhyde benzoïque. Il ne fait aucun doute que la réaction est applicable à tous les aldéhydes α-éthyléniques, pourvu que la masse moléculaire du corps obtenu n'entraîne pas un

point d'ébullition trop élevé, incompatible avec le peu de stabilité du produit; il serait d'ailleurs intéressant d'étudier l'influence de substituants portés par les carbones voisins du carbonyle de l'aldéhyde éthylénique sur le rendement de la réduction en produits furanniques.

J. Wiemann (7), en réalisant la réduction d'un mélange d'acétophénone et d'aldéhyde α-éthylénique, a récemment étendu la réaction aux cétones aromatiques.

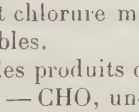
Dans un premier chapitre j'étudierai la réduction condensatrice des aldéhydes α-éthyléniques en général ; un second chapitre sera consacré à l'identification et à l'étude des produits de réduction condensatrice de l'acroléine, de l'aldéhyde crotonique, et du mélange aldéhyde crotonique-aldéhyde benzoïque. Je traiterai ensuite la partie expérimenlale, puis je donnerai un tableau des spectres Raman obtenus et la conclusion que l'on en peut tirer.

Partie théorique.

CHAPITRE PREMIER

RÉDUCTION CONDENSATRICE DES ALDÉHYDES α-ÉTHYLÉNIQUES

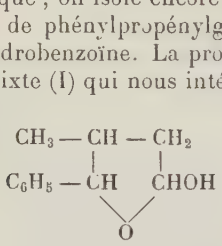
a) *Mécanisme de réduction.* — La réduction des aldéhydes α-éthyléniques par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique ou par le zinc et l'acide acétique conduit, comme je l'ai déjà rappelé, aux glycols R — CHOH — CHOH — R', α-α'-diéthyléniques. La température à laquelle on effectue la réduction peut varier dans des limites assez larges, sans que l'on observe la formation d'autres produits de duplication. Au contraire, si l'on remplace le zinc par un métal plus électropositif la réaction est différente. Je me suis arrêté à l'emploi du magnésium en poudre et de l'acide acétique, mais l'amalgame d'aluminium (poudre d'aluminium et chlorure mercurique) m'a donné des résultats qualitativement semblables.

On isole alors, dans les produits de réduction d'un aldéhyde α-éthylénique R — CH = CH — CHO, une fraction peu importante de produits volatils, constituée par un mélange d'alcool saturé et d'alcool éthylénique dans lequel prédomine largement l'alcool éthylénique. Le point d'ébullition s'élève rapidement et l'on distille un produit furannique de formule :  ; le glycol diéthylénique : R — CH = CH — CHOH — CHOH — CH = CH — R' passe ensuite en quantité généralement peu abondante ; viennent enfin des produits

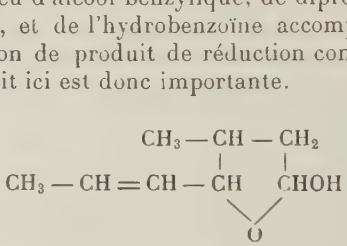
de condensation plus élevée, à points d'ébullition mal définis, et des résines indistillables,

La proportion des différents produits dépend de la façon dont l'opération a été conduite ; une température de réduction trop élevée, des surchauffes locales, favorisent beaucoup la formation de résines ; au contraire une température trop basse avantage la formation de glycol α-α'-diéthylénique. J'ai généralement opéré entre — 10° et + 2°, en gardant constamment le milieu légèrement acide pour éviter la formation de produits d'aldolisation. On obtient ainsi un rendement variant suivant les aldéhydes de 30 à 75 o/o (après le premier tour de distillation) ; le rendement en glycol diéthylénique est de 6 à 8 fois plus faible, on voit que la formation de produit furannique est largement prédominante.

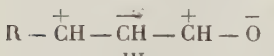
La réduction d'un mélange d'aldéhyde benzoïque (1,13 mol.) et d'aldéhyde crotonique (1,9 mol.) donne, après le premier tour de distillation, 60 g. de produit (I) résultant d'une condensation mixte et 50 g. de corps (II) résultant de la réduction condensatrice de l'aldéhyde crotonique ; on isole encore un peu d'alcool benzylique, de dipropénylglycol, de phénylpropénylglycol, et de l'hydrobenzoïne accompagnée d'isohydrobenzoïne. La proportion de produit de réduction condensatrice mixte (I) qui nous intéressait ici est donc importante.



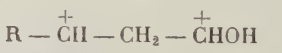
I



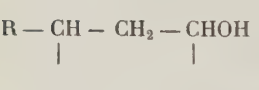
II



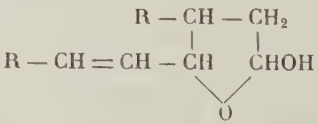
III



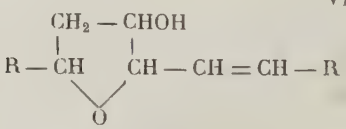
IV



V



VI



VII

Pour expliquer cet ensemble de faits à partir de l'idée qui a donné naissance à ce travail, on peut supposer avec J. Wiemann (8) que dans la forme ionisée (III) d'un aldéhyde α-éthylénique les centres négatifs

fixent chacun un proton, donnant ainsi l'ion bipolaire (IV), celui-ci, se déchargeant sur le métal, engendre un produit intermédiaire analogue au radical (V) ; la condensation de ce radical avec une molécule d'aldéhyde éthylénique conduit à (VI) ou (VII).

Toutefois je n'ai jamais observé la formation de (VII), mais uniquement celle de (VI). Si le radical (V) se forme réellement, il faut donc admettre que sa soudure avec l'aldéhyde est orientée. Le groupement OH tendant à conférer une polarité positive au carbone auquel il est fixe, et l'oxygène aldéhydique ayant une polarité négative, j'attribue à ces deux centres l'orientation observée dans l'union du radical (V) et d'un aldéhyde α-éthylénique.

Ce mécanisme assez simple a l'avantage de n'être qu'une extension de celui qu'a proposé J. Wiemann (5) pour expliquer la formation d'α-glycols diéthyléniques que je retrouve sous forme de corps accessoires ; il explique l'ensemble des faits observés.

Je ne me dissimule pourtant pas qu'il présente des causes de faiblesse. La faible polarité du carbone lié à l'oxhydrile dans la forme (V) doit effectivement conduire à la forme (VI) sans pour cela exclure totalement la formation de (VII), or ce corps, bien plus stable que (VI) n'a jamais pu être retrouvé ; d'autre part, la soudure de deux radicaux (V) rendrait possible la formation de cyclohexanediols ortho ou para, qui, dans les cas étudiés cristallisent facilement ; malgré des recherches systématiques je n'ai jamais pu isoler ces cyclohexanediols.

Une autre interprétation de la formation de ces hémiacétals m'a été indiquée par Prévost. Un ion H^+ solvaté se fixerait sur l'oxygène aldéhydique en donnant un ion déficient (A) qui s'inverse sous l'influence du métal en l'ion (B) :

$$R-CH=CH-CH=O + H^+ \rightarrow \underset{(A)}{R-CH=CH-\overset{+}{C}HOH}$$

$$R-CH=CH-\overset{+}{C}HOH + Mg \rightarrow \underset{(B)}{R-CH=CH-\overset{-}{C}HOH} + Mg^{++}$$

Cet ion (B) vient s'accrocher sur l'un des pôles positifs de l'aldéhyde éthylénique activé conduisant ainsi à (C) ou (D) :

$$R-CH=CH-\overset{-}{C}HOH + R-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H-\overset{-}{O} \rightarrow \underset{(C)}{R-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}HOH-\overset{1}{C}H-CH=CH-R \quad (\text{O}^-)}$$

$$R-CH=CH-\overset{-}{C}HOH + R-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H-\overset{-}{O} \rightarrow \underset{(D)}{R-CH=CH-CHOH-CH(R)-\overset{-}{C}H-CH=O}$$

Par fixation d'un proton (C) conduit à un α-glycol et (D) à un γ-oxyaldéhyde qui se cyclise en α-hydroxytétrahydrofuranne.

Selon cette interprétation l'ion (A) inversé en l'ion (B) en présence de zinc s'accrocherait sur le pôle 2 de la forme ionisée de l'aldéhyde α-éthylénique, en présence de magnésium (et d'acétate de magnésium) il se fixerait surtout sur le pôle 4.

J'espère que des études en cours, portant sur des aldéhydes ou des cétones α-éthyléniques plus ou moins substitués en β et sur des corps dont la structure se rapproche de celle des aldéhydes α-éthyléniques, me permettront de fixer le mécanisme de ces réductions. Je me propose, également dans ce but, d'effectuer des réductions dans des milieux amenés à des *p*H déterminés par l'addition de tampons.

b) *Propriétés générales des corps obtenus.* — Les α-hydroxytétrahydrofurannes obtenus au cours de ce travail s'oxydent rapidement à l'air ; ils donnent alors par chauffage des résines à réaction acide dont la présence amène la déshydratation d'une partie notable du corps inaltéré. Il est donc nécessaire d'exécuter les différentes manipulations aussi rapidement que possible et de garder en tubes scellés les produits isolés.

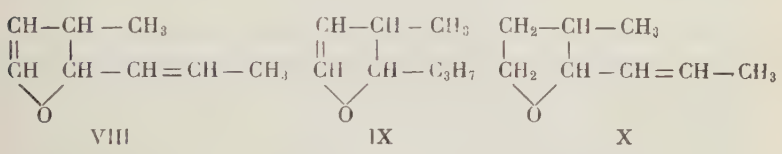
Structure hétérocyclique. — J'ai attribué aux substances isolées une structure tétrahydrofurannique de préférence à la forme ouverte : $R-CH=CH-CH(OH)-CH(R)-CH_2-CHO$. En effet toutes les mesures que j'ai pu effectuer s'accordent bien avec la forme hétérocyclique : la réfraction moléculaire observée correspond bien à la valeur calculée ; la valeur trouvée pour le parachor met toujours en évidence l'incrément de cycle ; les spectres Raman ne laissent apercevoir aucune fréquence de liaison C = O, même pour des poses prolongées de quatre fois la durée normale. Il est donc peu probable que la forme ouverte existe en proportion notable dans le produit pur.

La considération suivante me conduit à affirmer que le produit pur est constitué uniquement par la forme hétérocyclique. J'ai pu isoler pour chaque produit deux formes dénommées A et B, stéréoisomères par la position de l'oxhydrile, celles-ci se conservent bien en tube scellé ; si A et B étaient en équilibre avec une même forme ouverte elles devraient toutes deux donner, au bout d'un certain temps, un mélange de A et de B, ce que l'on n'observe pas. Cet argument en faveur de la forme hétérocyclique pure est particulièrement bien illustré par le cas de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne (I) ; celui-ci a été isolé sous une forme A solide et B liquide, le point de fusion de la forme solide a été retrouvé inchangé après un séjour de trois ans en tube scellé sans nouvelle cristallisation.

Il est également probable que la forme ouverte n'existe pas en solution alcoolique. En effet, par hydrogénation sur nickel de Raney de la

forme éthylénique A en solution alcoolique, on arrive à la forme A′ de l'hydroxytétrahydrofuranne saturé ; de même la forme B conduit à un produit saturé B′ et non à un mélange de A′ et de B′.

Par contre, en solution aqueuse ces α-hydroxytétrahydrofurannes donnent les réactions des aldéhydes : coloration très lente du réactif de Schiff, action sur l'hydroxylamine et la semicarbazide ; la saponification d'une acétine de forme B fournit d'ailleurs, à côté de l'hydroxytétrahydrofuranne forme B une quantité non négligeable de la forme A ; ces faits nous permettent de conclure à l'existence, en milieu aqueux ou hydroalcoolique, d'un équilibre entre la forme hétérocyclique et la forme ouverte. Remarquons en passant que le dihydrofuranne (VIII) donne également les réactions des aldéhydes ; il est probable que la double liaison nucléaire s'ionise en entraînant la rupture de l'hétérocycle : $CH_3—\overset{+}{C}H—CH—\overset{+}{C}H—CH(CH_3)—\overset{--}{C}H—\overset{+}{C}H—O$, mais la présence en α d'un radical électronégatif est nécessaire pour obtenir cette ouverture de cycle car ni (IX) ni (X) ne donnent de réaction avec l'hydroxylamine :

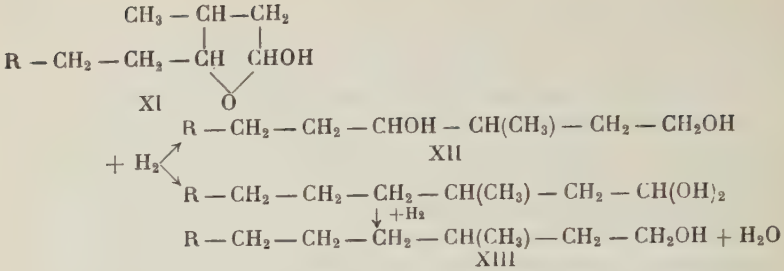


VIII IX X

Les hydroxytétrahydrofurannes que j'ai rencontrés ne m'ont pas donné de phényluréthannes cristallisées ; pour les caractériser j'ai donc relevé leurs constantes physiques aussi soigneusement que possible et pris leur spectre Raman, j'indiquerai souvent leur vitesse de réaction sur l'hydroxylamine dans des conditions déterminées et la vitesse de saponification de leurs acétines par la soude.

J'ai d'ailleurs pu observer que la vitesse de réaction des alcools tétrahydrofuranniques sur l'hydroxylamine, en milieu aqueux ou hydroalcoolique, est d'autant plus grande que le produit est plus instable vis-à-vis des agents physiques et chimiques. Il est très vraisemblable que la vitesse de réaction de l'hydroxylamine sur la forme ouverte à structure aldolique est supérieure à la vitesse d'ouverture du cycle, c'est donc cette dernière que l'on mesure en réalité, et indirectement la mobilité de l'hydrogène de l'oxhydrile.

Hydrogénation. — Le pont oxygéné d'un tétrahydrofuranne constituant le point faible de la molécule, on devait aboutir, à partir d'un corps (XI) et par hydrogénation catalytique, soit à un γ-glycol (XII), soit à un alcool (XIII), suivant la liaison C — O qui s'ouvre au moment de l'hydrogénation.



J'ai opéré dans des conditions assez douces ; hydrogénation sous pression atmosphérique à la température de 45° à 75° ; dans ces conditions j'ai toujours isolé le produit (XII) et non le corps (XIII). Dans quelques cas j'ai également obtenu quelques dixièmes de centimètre cube d'un produit plus volatil ne donnant pas de phényluréthanne, et qui semble être le carbure furannique saturé provenant de l'hydrogénation du produit de déshydratation de (XI).

Déshydratation. — La déshydratation des α-hydroxyfurannes s'accompagne parfois d'isomérisation ; la façon la plus commode de déshydrater ces corps consiste à chauffer leurs acétines, on arrive toujours ainsi au carbure normalement attendu. A. J. van Pelt Jr. et J. P. Wibaut (9) dans des travaux remarquables ont systématisé cette méthode de déshydratation et en ont souligné les avantages. Mon travail ayant été entrepris en 1938 et retardé par la guerre, je n'avais pas eu alors connaissance des mémoires de ces auteurs ; j'avais été conduit à utiliser le chauffage des dérivés acétylés pour accéder aux carbures dihydrofuranniques, après avoir constaté le peu de stabilité des acétines à la chaleur, instabilité qui se traduisait par une fréquence Raman éthylénique dans le spectre des acétines, lorsque le tube Raman avait été rempli par distillation sous un vide insuffisant. Les dérivés acétylés tétrahydrofuranniques étant d'ailleurs moins stables que ceux qu'ont étudiés A. J. van Pelt Jr et J. P. Wibaut, j'ai été conduit à utiliser une technique plus simple que celle qu'utilisent ces auteurs.

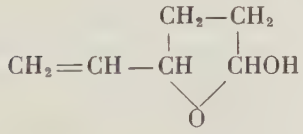
Si les acétines des α-hydroxytétrahydrofurannes perdent facilement une molécule d'acide acétique quand on les chauffe vers 160°, en revanche les α-β-dihydrofurannes fixent facilement une molécule d'acide acétique vers 100°, en donnant le dérivé acétylé d'un α-hydroxytétrahydrofuranne, cette réaction a été rapide et quantitative dans les deux cas où je l'ai tentée ; c'est ainsi que l'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne donne uniquement la forme A de l'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, la double liaison de la chaîne latérale étant conservée ; il y a là un moyen commode de passer de la forme B, ou d'un mélange de stéréoisomères, à la forme A

pure. On sait que l'addition d'un acide organique sur une double liaison est difficile dans la série du cyclohexène (10) et encore moins facile dans la série des alcènes, je trouve au contraire qu'elle s'obtient très aisément dans la série des dihydrofurannes et il est probable que ce même résultat peut être étendu à la série du cyclopentène. Je me propose de vérifier cette hypothèse et de rechercher quels sont les facteurs qui facilitent l'addition des acides organiques ou de leurs dérivés sur les doubles liaisons.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS SYNTHÈSE DE γ-GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES

I. — α′-VINYL α-HYDROXYTÉTRAHYDROFURANNE



ET DÉRIVÉS

La réduction condensatrice de l'acroléine, suivant les conditions que nous indiquerons dans la partie expérimentale, permet d'isoler dès le premier tour de distillation une fraction E_{12} 82°-92°, représentant 30 à 33 o/o de l'acroléine mise en œuvre ; c'est un produit incolore, légèrement visqueux. Après trois tours de distillation le point d'ébullition se stabilise E_{13} 80°-84°. Le dosage d'éléments permet d'attribuer au corps isolé la formule $C_6H_{10}O_2$.

Au cours de la distillation de cette fraction on observe deux paliers très nets, mais il n'est pas possible de séparer les deux constituants par simple distillation ; en effet leurs points d'ébullition sont très voisins et le corps qui correspond au second palier est particulièrement fragile, la proportion de ce dernier dans le mélange initial peut être évaluée à 35 o/o, mais elle décroît rapidement au cours des distillations, tandis qu'une résine jaune se dépose dans le ballon.

Pour isoler ces deux constituants j'ai acétylé la fraction E_{13} 80°-84° par le mélange anhydride acétique-pyridine. On obtient après six tours de distillation une acétine A : $E_{9,2}$ 85°5-85°6, après treize tours de distillation une acétine forme B : $E_{9,2}$ 87°3-87°5. Ces acétines, comme nous allons le voir, correspondent aux deux dérivés stéréoisomères possibles de l'α-hydroxy α′-vinyltétrahydrofuranne.

Elles ont même formule brute : $C_8H_{12}O_3$, ce sont donc des monoacétines ; elles sont facilement saponifiéees par l'eau : il faut donc éviter, lors de leur préparation, d'hydrater l'anhydride acétique en excès ; il est d'ailleurs plus simple de l'éliminer sous pression réduite.

La saponification de l'acétine forme A donne l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A : E_{10} 77°9-78°1, qui est obtenu pur dès le premier tour de distillation. La saponification de l'acétine forme B conduit à l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme B, qui exige encore deux tours de distillation pour passer E_{10} 79°7-80°2 ; en effet, et c'est une observation générale, alors que l'acétine de la forme A d'un α-hydroxytétrahydrofuranne fournit directement, par saponification, l'hydroxytétrahydrofuranne correspondant presque pur, l'acétine de la forme B donne l'hydroxyfuranne forme B accompagné d'un peu de la forme A.

J'ai longuement et vainement tenté de déshydrater les deux formes de cet alcool tétrahydrofurannique ; quel que soit le déshydratant employé j'ai surtout obtenu des résines. Pourtant les spectres Raman des fractions volatiles montrent que ces mélanges contiennent un vinyldihydrofuranne, mais il est trop instable pour pouvoir être isolé. Il ne s'agit pas de l'α-vinyl α-α'-dihydrofuranne, que trahirait sa forte odeur de moutarde, et dont j'ai répété la préparation suivant van Romburgh, van der Burg (11), à partir de la mannite, mais très probablement de l'α-vinyl α-β-dihydrofuranne.

L'hydrogénation sur nickel de Raney de la forme A conduit à la forme A' de l'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne, la forme B conduit de la même façon à la forme B' du produit saturé. Helferich (12) avait déjà isolé l'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne, probablement en un mélange des deux formes (E_{11} 77°-80°), les constantes physiques qu'il signale sont voisines de celles que j'ai observées ; toutefois l'absence de dérivé cristallisé ne me permettant pas de conclure formellement à l'identité des corps isolés par Helferich et par moi-même, j'ai poussé l'hydrogénation jusqu'au glycol :

$$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH.$$

L'hexanediol-1-4 paraissait bien connu. Wolgemuth (13) l'a préparé en réduisant l'éthyl γ-oxypropylcétone par l'amalgame de sodium et l'eau ; A. Müller et Wachs (14) l'ont obtenu en réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'éther éthylique de l'acide γ-cétocaproïque ; $C_2H_5O - CO - CH_2 - CH_2 - CO - C_2H_5$; R. Paul (15) en a préparé la diacétine.

J'ai préparé les dérivés obtenus par ces trois auteurs : diphényluréthanne, déshydratation en α-éthyltétrahydrofuranne, esters diacétique et dibromhydrique, N-paratoluènesulfonyl α-éthylpyrrolidine par condensation de l'ester dibromhydrique avec la paratoluène-sulfamide.

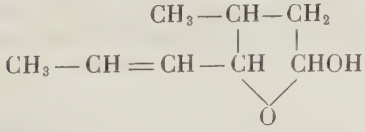
Tous ces composés ont des constantes physiques semblables à celles que signalent les différents auteurs, sauf en ce qui concerne la diphénylurélhanne dont le point de fusion signalé par Wolgemuth est 82°, alors que j'observe 71° ; j'ai pensé que la différence observée était due à une erreur de transcription de Wolgemuth.

L'hexanediol-1-3 doit avoir un point d'ébullition voisin de celui du dérivé 1-4 ; il pourrait provenir de l'hydrogénation d'un β-hydroxy α-vinyltétrahydrofuranne. En réalité celui-ci doit être plus résistant à l'hydrogénation que le dérivé α-hydroxylé, mais pour lever toute ambiguïté j'ai fait la synthèse de l'hexanediol-1-3, glycol simple, encore inconnu. Cet hexane diol-1-3 est totalement différent du glycol que l'on obtient par hydrogénation du produit de réduction de l'acroléine ; ce dernier était donc bien l'hexanediol-1-4. L'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne constitue donc un intermédiaire intéressant dans une préparation de l'hexanediol-1-4 à partir de l'acroléine qui est un produit commercial.

L'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A et l'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme A' étant facilement solubles dans l'eau, on a mesuré en solution aqueuse la vitesse de réaction de ces deux corps sur l'hydroxylamine. La réaction, très rapide, est sensiblement du deuxième ordre et la constante de vitesse est 5 fois plus grande dans le cas du dérivé vinylé que dans le cas du dérivé saturé.

Les acétines de ces deux hydroxytétrahydrofurannes sont saponifiées par la soude avec des vitesses semblables.

II. — α-HYDROXY α'-PROPÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE



ET DÉRIVÉS

La réduction condensatrice de l'aldéhyde crotonique conduit surtout à l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne.

J'ai porté mon effort principal sur l'étude de ce corps pour les raisons suivantes : la matière première, l'aldéhyde crotonique, était peu coûteuse et facile à trouver dans le commerce jusqu'à ces dernières années, alors que dans l'étude précédente j'avais été retardé par la préparation de plusieurs kilogrammes d'acroléine ; le rendement est excellent : 75 o/o en produit ayant subi un tour de distillation ; enfin l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, bien que présentant des propriétés tout à fait analogues à l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne, est plus stable et s'isole plus facilement à l'état pur.

L'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne possédant

trois carbones asymétriques, on pourrait donc obtenir 4 paires d'énantiomorphes ; en réalité on n'en isole que deux. Comme je le montrerai plus loin, c'est la position de l'oxhydrile qui différencie les deux racémiques isolés, les chaînes méthyle et propényle ayant la même position relative dans chacun d'eux (au moins pour 90 o/o du produit isolé). Il est vraisemblable que lors de la fixation du radical $CH_3 - CH - CH_2 - CHOH$ sur la liaison $C = O$ de l'aldéhyde crotonique, une interaction (peut-être simplement l'encombrement stérique) entre les groupements méthyle et propényle détermine leur position par rapport au plan du noyau en formation.

Les deux fractions sont ici faciles à isoler par simple distillation. La première, forme A, a un point d'ébullition de 102°-103° sous 10 mm. ; dans les mêmes conditions la seconde, forme B, distille à 108°-109°5. La forme B, ici encore, est moins stable que la forme A ; elle constitue initialement environ 35 o/o du mélange des deux isomères, mais cette proportion est réduite de moitié après les quatre ou cinq tours de distillation nécessaires à la résolution du mélange.

La forme B réagit d'ailleurs sur l'hydroxylamine plus rapidement que la forme A, à défaut de dérivé cristallisé c'est là un excellent moyen de différencier les deux formes. En solution initialement N/10 en hydroxylamine et hydroxytétrahydrofuranne et à la température de 18°5, la demi-réaction est atteinte en 14 minutes avec la forme A, en 5 minutes avec la forme B.

Cette différence de stabilité persiste chez les dérivés dihydrogénés. Par hydrogénation ménagée sur nickel de Raney la forme A conduit à l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A', la forme B donne la forme B' du même dérivé saturé ; ici encore B' réagit trois fois plus vite que A' sur l'hydroxylamine ; dans les conditions précisées ci-dessus la demi-réaction est atteinte en 49 minutes pour A', en 17 minutes pour B'.

Ces quatre hydroxytétrahydrofurannes, A, B, A', B', donnent chacun une monoacétine ; la vitesse de saponification de ces acétines par la soude est sensiblement la même, que l'acétine mise en œuvre soit éthylénique ou saturée, la demi-réaction étant atteinte en un temps variant de 52 à 57 minutes pour une solution initialement N/40 en acétine et soude et à la température de 18°5. On observe la même vitesse de réaction dans la saponification des acétines de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne et de l'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne, ce qui confirme que les corps isolés ont bien une structure semblable au voisinage du groupement hydroxy.

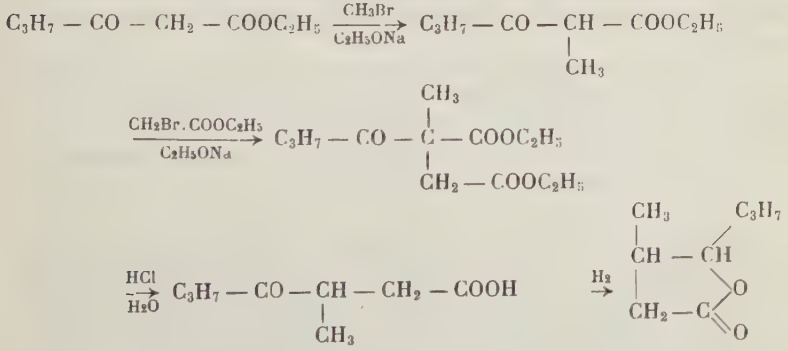
Les deux formes A' et B' de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne fournissent facilement, par hydrogénation catalytique, un même glycol dont la diphényluréthanne fond à 106°5 ; je montrerai plus loin que ce glycol est bien le méthyl-3 heptane-diol-1-4. A côté de

la diphényluréthanne F. 106°5, j'ai isolé une faible fraction fondant à 113° et ayant même composition centésimale ; j'avais craint qu'il ne s'agisse de la diphényluréthanne du dipropyléthylèneglycol ; en réalité la diphényluréthanne du dipropyléthylèneglycol forme méso fond à 191°2 ; celle de la forme *d-l* fond à 133°3-133°5.

Le glycol que j'obtiens par hydrogénation catalytique de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne ne contient pas de dipropyléthylèneglycol ; il est constitué de l'une des deux formes stéréoisomères du méthyl-3 heptane-diol-1-4, accompagnée d'une très faible quantité de la seconde forme.

Identification et oxydation du méthyl-3 heptane-diol-1-4. — La bibliographie est très pauvre en γ-glycols et il m'a été difficile de synthétiser le méthyl-3 heptane-diol-1-4. Les méthodes auxquelles j'aurais pu faire appel, celle de Wolgemuth (16) ou de Lipp (17) ne donnent de résultats que pour la préparation de glycols à chaînes linéaires et de faibles poids moléculaires. C'est pourtant une méthode inspirée de celle de Lipp qui m'a permis de réussir une seconde synthèse du méthyl-3 heptane-diol-1-4.

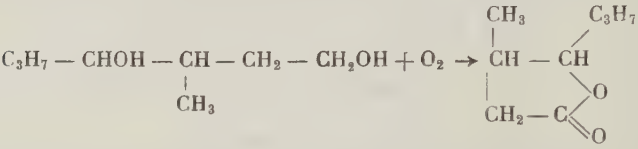
Le butyrylacétate d'éthyle, préparé selon le mode opératoire de Wahl (18) que j'ai amélioré, est sodé puis méthylé par CH_3Br ; on sode à nouveau et fait réagir le bromacétate d'éthyle ; l'α-butyryl α-méthylsuccinate d'éthyle ainsi obtenu est saponifié et décarboxylé à chaud par un acide étendu ; on obtient de cette façon l'acide 3-butyrylbutyrique qui, par hydrogénation de son sel de sodium selon la technique de M. Delépine et A. Horeau (19), conduit finalement à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone :



Il aurait suffi de réduire cette lactone par le sodium et l'alcool pour obtenir le glycol cherché ; toutefois, étant donné le nombre élevé d'opérations nécessaires pour arriver à cette lactone, je n'en possédais que quelques grammes, comme je disposais d'une quantité importante de

glycol à identifier, j'ai préféré étudier l'oxydation de ce dernier. S'il s'agissait bien du méthyl-3 heptane-diol-1-4, je devais aboutir soit à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone, soit à l'acide β-butyrylbutyrique précédemment synthétisés. J'avais évidemment soigneusement caractérisé la lactone par ses constantes physiques, son spectre Raman, et aussi par son hydrazide F. 77°-77°3.

J'ai utilisé pour l'oxydation du glycol le bichromate de soude en milieu acétique. La nature des produits d'oxydation diffère suivant les conditions expérimentales, en particulier l'élévation de température du milieu favorise la formation de produits d'oxydation plus poussée. Je me suis rapidement rendu compte qu'il serait difficile d'obtenir par cette méthode l'acide β-butyrylbutyrique, car la molécule s'oxyde facilement au niveau du carbone β, plus substitué. Par contre, le rende-

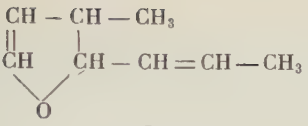


ment en lactone atteint facilement 75 o/o en opérant vers 20° et en n'employant pas un trop grand excès d'acide acétique, de cette façon l'oxydation du groupement alcool primaire fournit la lactone qui décante et échappe ainsi à une oxydation plus poussée.

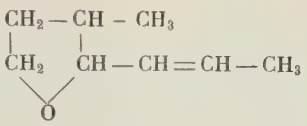
Cette lactone est identique à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone dont j'ai indiqué précédemment la synthèse, en particulier leurs hydrazides, pris isolément ou mélangés entre eux, fondent à 77°-77°3. Par chance, chacune des méthodes de préparation m'a donné le même stéréoisomère.

L'hydrogénation du produit de réduction de l'aldéhyde crotonique conduit donc bien au méthyl-3 heptanediol-1-4, ce qui détermine la position des substituants dans les hydroxytétrahydrofurannes stéréoisomères isolés ; de plus, c'est certainement la meilleure méthode de préparation de ce glycol.

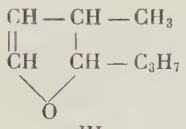
Déshydratation des α-hydroxytétrahydrofurannes. — Les acétines des deux formes A et B de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne perdent une molécule d'acide acétique par chauffage au delà de 150° ; on obtient dans chaque cas le même carbure dihydrofurannique normalement attendu (I) E_{40} 58°5-59°5, ceci montre que les deux formes A et B de l'alcool de départ diffèrent par la position spatiale de leur oxhydrile ; toutefois une très faible quantité de carbure E_{40} 57°2 indique qu'il existe une petite quantité d'un autre alcool stéréoisomère, différent probablement par la position du groupement méthyle.



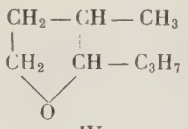
I



II



III



IV

L'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne (I) fixe facilement une molécule d'acide acétique sur la double liaison nucléaire en donnant l'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A ; comme le carbure (I) peut être obtenu par chauffage de l'acétine de la forme B, j'ai pu ainsi passer de la forme B à la forme A. L'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β-méthyltétrahydrofuranne, forme B, est distillée lentement sous 100 à 150 mm. : au produit de la distillation, qui sent fortement l'acide acétique, on ajoute un peu d'acide acétique, après quelques minutes de chauffage à 100° il suffit de distiller sous 10 mm. pour obtenir l'acétine de la forme A ; le rendement est de 70 o/o, c'est celui avec lequel on obtient le carbure (I) à partir de l'acétine forme B, la fixation d'acide acétique sur le carbure est pratiquement quantitative et la double liaison de la chaîne latérale est respectée.

La facilité avec laquelle on passe de la forme B à la forme A confirme la grande parenté de structure qui existe entre les deux formes. Par hydrogénation de l'oxycarbure (I) sur nickel de Raney rendu peu actif par l'action de H_2S j'ai obtenu l'α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne (II), dont la structure est confirmée par l'examen de son spectre Raman, celui-ci n'indique en effet qu'une seule fréquence de double liaison à 1 670 cm^{-1} alors que la double liaison nucléaire aurait une fréquence de l'ordre de 1 610 cm^{-1} ; c'est donc la double liaison nucléaire qui s'hydrogène avec le plus de facilité.

Le dérivé dihydrogéné (III), isomère du précédent, a été obtenu par chauffage de l'acétine de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne dont j'ai indiqué précédemment la préparation. Ces deux isomères monoéthyléniques (II) et (III) conduisent par hydrogénation catalytique au dérivé saturé (IV) ; ce même α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne est obtenu par déshydratation sulfurique du méthyl-3 heptanediol-1-4.

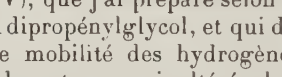
Si le carbure (I) est obtenu à l'état pur en enlevant une molécule d'acide acétique aux acétines, formes A et B, de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, le résultat est différent lorsque l'on enlève une molécule d'eau à l'alcool lui-même, soit en utilisant l'action de la chaleur seule, soit en chauffant l'hydroxytétrahydrofuranne avec une

solution d'acide oxalique ou avec du sulfate de cuivre. Dans ces conditions l'alcool forme A se déshydrate assez difficilement et le produit obtenu est surtout formé de l'oxycarbure (I) que l'on attendait; la forme B au contraire perd facilement une molécule d'eau, mais elle donne un corps différent, de point d'ébullition E_{14} 59°-62°, accompagné de 30 o/o environ de (I). Ce même corps E_{14} 59°-62° est encore obtenu, avec un mauvais rendement, par déshydratation des queues de distillation de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, après élimination du dipropénylglycol qu'elles peuvent contenir.

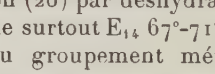
Le corps E_{14} 59°-62° a même formule brute que l'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne; on peut pourtant l'en différencier par l'action de l'hydroxylamine; alors que le carbure (I) réagit lentement sur l'hydroxylamine, ce corps E_{14} 59°-62° a une vitesse d'oximation au moins 30 fois plus élevée, supérieure même à celle que l'on observe avec (V). C'est à n'en pas douter un aldéhyde cyclique éthylénique; en effet le corps obtenu après fixation d'une molécule d'hydrogène réagit encore rapidement sur l'hydroxylamine alors qu'un carbure furannique tel que (II) ne réagit plus; d'ailleurs une hydrogénation plus poussée le transforme en un alcool cyclique $C_8H_{16}O$, E_{12} 85°-86°5, dont la phényluréthanne fond à 93°4-93°6. L'hydrogénation catalytique totale est tellement aisée qu'il est difficile de s'arrêter au produit ayant fixé une molécule d'hydrogène, ce qui, avec la vitesse élevée d'oximation, confirme la présence d'un groupement aldéhydique.

Le corps E_{14} 59°-62° n'est pas le formaldéhyde-1 diméthyl-2-3 cyclopentène-5 (V), que j'ai prépare selon Urion (20) par déshydratation sur alumine du dipropénylglycol, et qui distille surtout E_{14} 67°-71°.

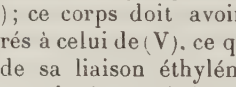
La faible mobilité des hydrogènes du groupement méthyle doit permettre de retrouver inaltérés les deux groupements méthyle de l'α-hydroxytétrahydrofuranne de départ, le produit de déshydratation E_{14} 59°-62° est donc un cyclopentène formaldéhyde. Je pense qu'il peut s'agir de (VI); ce corps doit avoir un point d'ébullition inférieur de quelques degrés à celui de (V), ce que j'ai constaté; la fréquence Raman 1610 cm^{-1} de sa liaison éthylénique correspond bien à celle que L. Piaux (21) a relevée à 1616 cm^{-1} dans le spectre de (VIII), la fré-



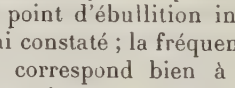
V



VI



VII



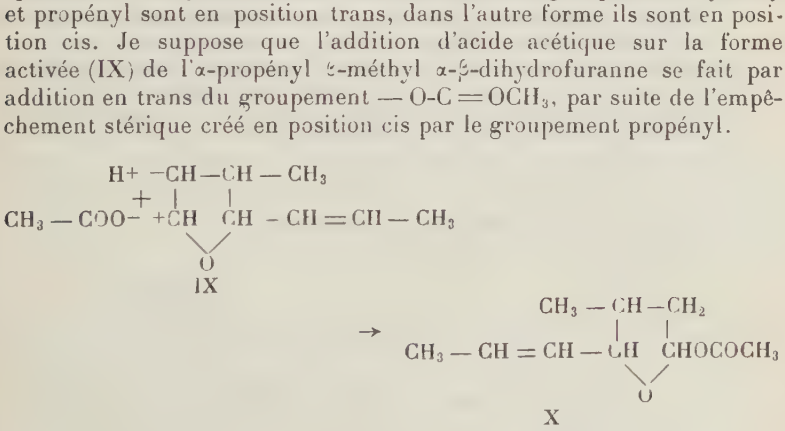
VIII

quence du groupement C = O abaissée à 1678 cm^{-1} dans le spectre Raman de (VI) se relève à 1714 cm^{-1} dans celui de son produit dihydro-

géné (VII), ce qui indique bien que dans (VI) les deux doubles liaisons sont conjuguées.

Le corps (VI), qui ne possède qu'un seul carbone asymétrique, ne fournit qu'une semicarbazone qui fond à 202° ; par suite de l'addition catalytique d'hydrogène en cis, le groupement CHO et l'un des groupes méthyle du corps (VII) sont d'un même côté du plan du cycle, il reste deux positions spatiales possibles pour le deuxième groupe CH_3 d'où deux racémiques possibles pour le corps (VII) ; pourtant l'addition d'hydrogène sur la double liaison de (VI) devant se faire plus aisément du côté du plan du noyau où ne se trouve pas le CH_3 lié au carbone asymétrique, on doit trouver davantage de dérivés cis cis cis que de dérivés cis cis trans, effectivement j'ai isolé deux semicarbazones du corps (VII), l'une fond à 152°2-152°5 (bloc), l'autre à 121°-121°2 (bloc) ; la première beaucoup plus abondante et fondant plus haut correspond au dérivé cis cis cis, la seconde au dérivé cis cis trans.

J'ai montré que les formes A et B de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne différaient entre elles par la position spatiale de l'oxhydrile ; dans l'une des formes les groupements hydroxy et propényl sont en position trans, dans l'autre forme ils sont en position cis. Je suppose que l'addition d'acide acétique sur la forme activée (IX) de l'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne se fait par addition en trans du groupement $-O-C=OCH_3$, par suite de l'empêchement stérique créé en position cis par le groupement propényl.



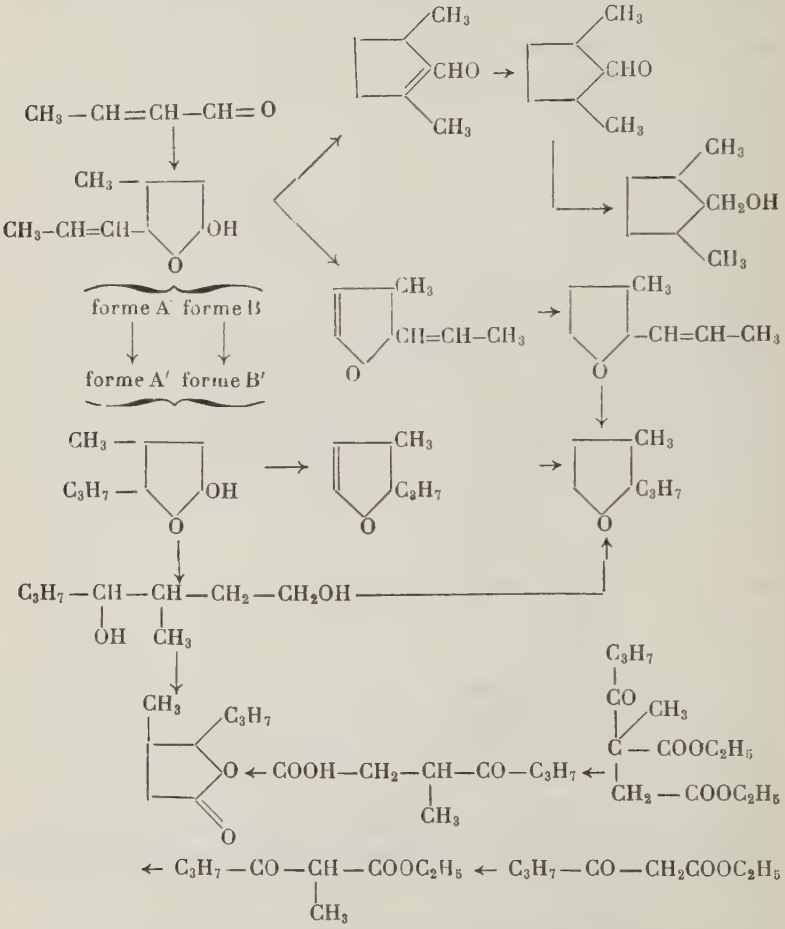
ce qui expliquerait que l'on arrive uniquement par ce moyen à la forme A de (X) ; les deux groupements acétyle et propényle seraient donc en position trans dans la forme A de (X) et en position cis dans la forme B.

L'ensemble des produits obtenus à partir de l'aldéhyde crotonique m'a permis d'établir le tableau ci-contre.

III. — α-HYDROXY α'-PHENYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE ET DÉRIVÉS

La réduction condensatrice d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde crotonique donne, outre les produits de réduction habituels

de chacun de ces deux aldéhydes, une proportion intéressante d'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne ; ce dernier corps distille pur à $E_{0,4}$ 105°-108° ou, avec une légère décomposition, à 155°-160° sous 15 mm. C'est un produit visqueux, incolore ; son point



d'ébullition largement étalé montre qu'il s'agit d'un mélange ; après trois tours de distillation avec séparation systématique, les différentes fractions ont été abandonnées en tubes scellés. Au bout de deux ans, et grâce aux importantes variations de température de l'hiver rigoureux 1941-1942, la première fraction $E_{0,4}$ 105° a bien voulu cristalliser

entièrement. Les cristaux obtenus ont servi à amorcer la cristallisation d'un échantillon fraîchement préparé ; par cristallisations et distillations successives on arrive à isoler à l'état solide la moitié environ de la masse initialement obtenue, mais la fraction liquide n'est certainement pas pure ; la nécessité de distiller sous vide poussé, aussi bien l'alcool que la monoacétine, ne permet pas en effet une bonne séparation de ces stéréoisomères dont les points d'ébullition sont assez voisins. Après recristallisation dans l'éther de pétrole la forme solide fond à 53°5-54°.

Il était à craindre que la fraction liquide soit constituée non seulement par la forme liquide accompagnée d'un peu de la forme solide, mais aussi par du phénylpropénylglycol, car le point d'ébullition de celui-ci $E_{2,6}$ 139° (22), $E_{0,5}$ 120°, est peu éloigné de celui du produit qui nous intéresse. En réalité, il n'en est rien et la fraction $E_{0,5}$ 106°5-108° est bien constituée par la forme liquide de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne, probablement accompagnée d'un peu de forme solide ; l'acétylation ne donne en effet qu'une monoacétine, mais c'est encore l'hydrogénation en présence de nickel de Raney qui me fournit les meilleurs arguments en faveur de cette assertion.

J'ai hydrogéné successivement en présence de 9 g. de nickel Raney à 46°-48° et sous pression atmosphérique : les fractions : I) $E_{0,5}$ 105°-106°, forme solide, 9,5 g. ; II) $E_{0,5}$ 106°5-108°, forme liquide, 4,6 g. ; III) $E_{0,5}$ 108°-112°, 6,2 g. ; IV) $E_{0,5}$ 118°-120°, phénylpropényléthylèneglycol, 13 g. Voici le diagramme obtenu en portant en abscisse le volume (en cm^3) d'hydrogène fixé, et en ordonnée la vitesse d'hydrogénation exprimée en centimètres cubes d'hydrogène absorbés par minute :

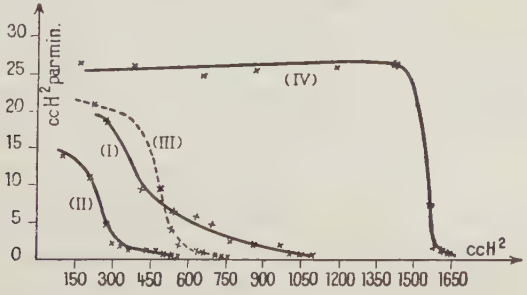


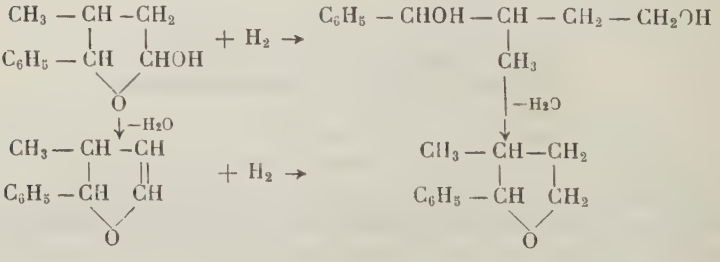
Fig. 1.

On constate que la courbe (II) a la même allure que la courbe (I), tandis que la courbe (IV) est entièrement différente ; la courbe (III) présente un palier horizontal assez accentué, elle est intermédiaire

entre les courbes (I) et (IV) comme il convient à un mélange d'α-hydroxytétrahydrofuranne et de phénylpropényléthylèneglycol ; ce graphique me permet déjà d'affirmer que la fraction (II) ne contient que peu ou pas de glycol éthylénique.

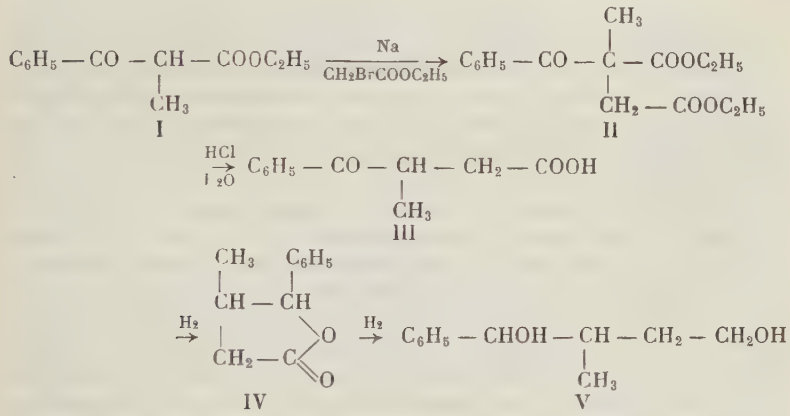
L'examen des produits obtenus montre que les fractions (I) et (II) ont fourni un même glycol $C_{11}H_{16}O_2$: $E_{0,5}$ 130°-131°, tandis que la fraction (IV) a donné du phénylpropylglycol : $E_{0,4}$ 115°-116°. Ce dernier glycol m'a donné en proportions sensiblement égales deux diphényluréthannes F. 119° (bloc) et F. 181° (bloc), qui correspondent aux formes *d-l* et méso du phénylpropyléthylèneglycol. Le glycol provenant de l'hydrogénation de la fraction (I) et celui qui est fourni par l'hydrogénation de la fraction (II) donnent une même diphényluréthanne F. 148°2-148°5, accompagnée dans chaque cas d'un peu d'une diphényluréthanne F. 105°-105°2. Nous verrons qu'il s'agit des diphényluréthannes du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4. La fraction (II) ne contenait donc pas de phénylpropényléthylèneglycol et elle est bien constituée par une forme liquide de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. Cet α-hydroxytétrahydrofuranne est l'intermédiaire le plus commode dans la préparation du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4 dont j'ai réalisé péniblement la synthèse par une autre voie.

Les formes liquide et solide de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne que j'ai isolées conduisent au même α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne soit par chauffage de leurs acétines, soit par déshydratation des alcools eux-mêmes sous l'action de la chaleur ou par chauffage avec une solution d'acide oxalique ; les groupements méthyle et phényle ont donc même position relative dans les stéréoisomères solide et liquide de l'alcool furannique, c'est donc la position spatiale de l'hydroxyle qui distingue ces deux formes. La forme A, qui présente le point d'ébullition le plus faible, est obtenue à l'état cristallisé alors que la forme B est liquide, il est donc probable que les groupements phényle et hydroxy sont en position trans dans la forme A et en position cis dans la forme B.



L'α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne s'hydrogène facilement sur nickel de Raney en α-phényl β-méthyltétrahydrofuranne ; j'ai préparé également ce corps par déshydratation sulfurique du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4.

Synthèse du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4. — C'est le processus utilisé dans la préparation de la β-méthyl γ-propylbutyrolactone, qui m'a permis d'arriver à la β-méthyl γ-phénylbutyrolactone que j'ai hydrogénée en glycol. Le chemin suivi est le suivant :



La condensation du dérivé sodé de l'α-benzoylpropionate d'éthyle avec le bromacétate d'éthyle ne donne rien d'intéressant en milieu alcoolique, par contre en solution benzénique ou toluénique le résultat est très satisfaisant ; la décarboxylation par un acide minéral et à chaud de l'α-méthyl α-benzoylsuccinate d'éthyle (II) s'effectue aisément ; l'hydrogénation du sel de sodium de l'acide β-benzoylbutyrique (III) a lieu sans difficulté par la technique de Delépine et Horeau (19), après acidification on distille facilement la lactone (IV) dont l'hydrogénation selon le procédé de Semmler (23) permet d'aboutir au glycol (V). Ce phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4 donne surtout une diphényluréthanne F. 147°5-147°8 accompagnée d'un peu de stéréoisomère F. 104°-105°. C'est au moyen de ces diphényluréthannes que j'ai pu identifier le glycol résultant de l'hydrogénation des deux formes stéréoisomères de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne.

Partie expérimentale.

CHAPITRE PREMIER

RÉDUCTION CONDENSATRICE DES ALDÉHYDES α ÉTHYLÉNIQUES

La réduction des aldéhydes α-éthyléniques en α-hydroxytétrahydrofurannes, à laquelle j'ai donné dans différents mémoires le nom de réduction condensatrice, est obtenue par l'action de l'acide acétique et du magnésium sur une solution d'aldéhydes ; j'ai également employé, avec des résultats moins satisfaisants, l'action de l'acide acétique sur l'amalgame d'aluminium.

Les produits obtenus étant fragiles, il importe avant tout d'opérer à température assez basse et aussi rapidement que possible ; la poudre métallique est maintenue en suspension par une agitation vigoureuse qui évite en même temps les surchauffes locales, elle est additionnée au mélange en deux ou trois fois et on en emploie toujours un large excès ; l'acide acétique est additionné par petites quantités ne dépassant pas 10 cm^3, il se dégage de l'hydrogène à la fin de la réaction, aussi faut-il employer un excès d'acide de 1/3 à 1/2 de la quantité théorique, cet excès varie avec la quantité et la nature de l'aldéhyde réduit.

Lorsque l'aldéhyde employé est lacrymogène, comme l'acroléine, il est avantageux de poursuivre la réduction jusqu'à disparition de toute odeur caracteristique, mais ceci oblige à prolonger l'opération car les dernières traces d'aldéhyde sont difficilement réduites ; quand l'odeur de l'aldéhyde n'est pas gênante il est préférable d'arrêter l'opération dès que le dégagement d'hydrogène devient très abondant ; on arrive ainsi très aisément à neutraliser la solution et l'on ne récupère guère que 5 à 10 g. d'aldéhyde pour 200 à 300 g. mis en œuvre.

Le solvant est constitué par de l'eau additionnée d'un peu d'éther, ou un mélange d'eau et d'acétone lorsque le mélange précédent ne permet pas de dissoudre une quantité suffisante d'aldéhyde (cas de l'aldéhyde benzoïque) ; on peut ainsi dissoudre une proportion importante d'aldéhyde et commencer la réduction après avoir congelé une partie de la solution vers — 2-5°, ce qui met à l'abri des à-coups de température particulièrement fréquents au début de la réduction et lorsque l'on manque d'habitude.

La température du milieu est généralement maintenue entre + 2 et — 5° ; comme la réduction dégage une importante quantité de chaleur

il faut refroidir énergiquement. Lors de mes premiers essais je refroidissais la solution par addition de glace, mais ce procédé n'est pratique que lorsque l'on opère sur de petites quantités de produits, car il présente l'inconvénient de diluer exagérément la solution. Pour réduire des quantités plus importantes d'aldéhyde éthylénique, de l'ordre de 50 g., on a intérêt à assurer la réfrigération par un serpentin de verre dans lequel circule une saumure préalablement refroidie par le mélange glace-sel ; ce procédé est cependant insuffisant pour opérer sur des quantités plus élevées de matière ; j'ai dans ce cas utilisé le dispositif suivant : la réfrigération est assurée par un appareil frigorifique à chlorure de méthyle ; le compresseur, destiné tout d'abord à un frigidaire, a une puissance de 470 frigories, la chambre de détente a été fabriquée par soudure en bout de deux tubes concentriques de 200 mm. de long, le plus large a 95 mm. de diamètre extérieur, le plus étroit 50 mm. de diamètre intérieur ; à travers le couronnement supérieur passent le tube d'arrivée du chlorure de méthyle liquide et le tube d'aspiration du chlorure de méthyle gazeux.

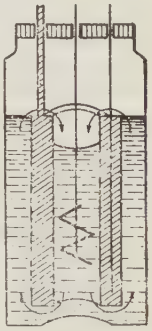


Fig. 2.

Dans l'espace tubulaire central peut tourner rapidement une vis d'Archimède en bois mue par un moteur universel de 1/50 de CV., ce qui assure une bonne circulation du liquide.

Le flacon à réaction est mis en place de façon à ce que le fond se trouve à quelques millimètres de la partie inférieure du détendeur. On introduit le solvant et l'aldéhyde à réduire, place le bouchon qui guide l'agitateur, refroidit la solution et met l'agitateur en marche ; il est indispensable de laisser un espace libre entre la solution et le bouchon qui soit au moins égal au 1/10 du volume de la solution, en effet ce volume augmente par suite de l'apport d'acide acétique et par la formation d'une émulsion d'hydrogène en fin de réduction. Le contrôle de la température est effectué par un thermomètre traversant le bouchon de fermeture ; dès que la température descend au-dessous de 0° on introduit du magnésium en poudre, si la solution est homogène la poudre de magnésium ne s'agglomère pas et elle est entraînée par la circulation du liquide.

Dès qu'une fraction de la solution est congelée on introduit de l'acide acétique par petites quantités, très fréquemment d'abord, puis plus lentement dès qu'il se produit une émulsion gazeuse, ce qui arrive après addition de la moitié environ de la quantité théorique d'acide acétique. La réduction terminée, on contrôle au tournesol la neutralité de la solution, que l'on provoque si nécessaire par addition d'une nouvelle quantité de poudre de magnésium. Si l'α-hydroxytétrahydrofuranne obtenu est très soluble dans l'eau on ajoute du chlorure de sodium, on

refroidit ensuite à — 15°, filtre le magnésium et extrait le filtrat à l'éther. Il est indispensable qu'il ne reste plus d'acide acétique libre à la fin de l'opération et dès que la neutralité est atteinte il faut opérer rapidement ; si l'on tardait trop on verrait apparaître une suspension de magnésie due à l'hydrolyse de l'acétate de magnésium, cette magnésie est très gênante parce qu'elle colmate les filtres et entrave les décantations.

La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium ou sur carbonate de potassium, puis l'éther est chassé par distillation rapide. Le résidu est alors distillé sous vide ; il est indispensable d'employer un appareillage très propre pour les distillations, en particulier en ce qui concerne les bouchons de liège qui auraient pu être utilisés au cours d'une opération précédente ; il est prudent de n'employer pour le premier tour de distillation qu'une petite colonne bien calorifugée. Malgré toutes les précautions prises on observera toujours le départ d'un peu d'eau accompagnée des produits de déshydratation de l'α-hydroxytétrahydrofuranne préparé ; c'est que ce corps s'oxyde rapidement en un produit acide qui provoque la déshydratation de l'alcool restant ; pour cette raison on conservera les alcools furanniques en tubes scellés ; leurs acétines se conservent longtemps en flacons bien bouchés.

Pour vérifier la facilité d'oxydation des alcools furanniques, j'ai introduit 1 g. d'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne dans un tube de 12 cm^3 et de 1 cm^2 de section que j'avais préalablement rempli d'oxygène ; le tube ayant été scellé a été abandonné pendant 4 heures sans agitation, en l'ouvrant alors sous l'eau il se remplit presque totalement de ce liquide. Je me propose d'étudier ultérieurement l'oxydation des α-hydroxytétrahydrofurannes.

Dans l'exposé qui suit les réfractions moléculaires théoriques ont été calculées au moyen des valeurs des réfractions atomiques données par Eisenlohr ; les parachors moléculaires théoriques ont été calculés au moyen des parachors atomiques et incréments selon Sugden, sauf en ce qui concerne le groupement OH pour le parachor duquel j'ai admis la valeur 30,4 proposée par Bhatnagar et Singh (24) et J. Dœuvre (25).

Les hydrogénations catalytiques ont été effectuées au moyen d'un bon catalyseur de Raney préparé suivant les indications de R. Paul (26) ; à titre d'indication signalons que 7,5 g. des échantillons employés fixent, à 18°, 40 à 45 cm^3 d'hydrogène par minute sur 7,5 g. de cyclohexène dissous dans 20 cm^3 d'alcool absolu. Le catalyseur était conservé sous alcool en présence d'une légère surpression d'hydrogène ; dans ces conditions il garde longtemps toute son activité.

Les vitesses de réaction des α-hydroxytétrahydrofurannes sur l'hydroxylamine ont été mesurées en milieu aqueux et en concentration initialement N/10 en chacun des deux corps, la température de la réaction étant de 18° ou 19° ; la solution initiale était divisée en fractions de 10 cm^3 dans lesquelles on titrait à des temps θ l'hydroxylamine résí-

duelle par SO_4H_2 N/20 en présence de bleu de bromophénol qui vire au jaune en milieu acide. Il revient à peu près au même de faire réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine et de titrer par la soude l'acide chorhydrique libéré ; toutefois, vers la fin de l'opération, la vitesse de la réaction est diminuée par la présence de l'acide chlorhydrique libre.

Pour mesurer les vitesses de saponification des acétines d'α-hydroxytétrahydrofurannes, j'employais comme solvant le mélange eau : une partie, alcool éthylique : 3 parties, avec lequel je réalisais une solution initialement N/40 en acétine et soude à 18° ; je prélevais des échantillons de 20 cm³ dans lesquels la soude résiduelle était titrée à des temps connus par SO_4H_2 N/20 en présence de phénolphtaléine.

CHAPITRE II

RÉDUCTION CONDENSATRICE DE L'ACROLÉINE. IDENTIFICATION DE L'α-HYDROXY α'-VINYLTÉTRAHYDROFURANNE

Préparation de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne

La température optimum de réduction condensatrice de l'acroléine se situe vers — 4°, à température plus basse il se produit une quantité importante de divinylglycol, moins gênant pourtant que les résines qui apparaissent lorsque l'on travaille au-dessus de + 2°, ces résines en effet enrobent le magnésium et peuvent arrêter totalement l'opération. Pour obtenir une température de départ voisine de — 4° sans congeler toute la solution, il est nécessaire d'ajouter une forte proportion d'éther assez soluble dans le mélange eau-acroléine. Voici les proportions employées au cours d'une opération : acroléine : 135 g. (2,45 mol.) ; eau : 950 cm³ ; éther : 200 cm³ ; magnésium : 60 g. (2,5 mol.) ; acide acétique : 185 cm³ (3,35 mol.). L'opération a été conduite entre — 4° et — 6°, au bout d'une heure on avait ajouté 120 cm³ d'acide acétique et la solution prenait un aspect laiteux par suite de la présence de fines bulles d'hydrogène ; au bout de deux heures le dégagement d'hydrogène apparaissait nettement, on avait alors ajouté 155 cm³ d'acide acétique ; au bout de 4 heures l'odeur d'acroléine était disparue et la solution était neutre. Après addition de 200 g. de sel on refroidit à — 15°, filtre le magnésium en excès et extrait le filtrat 15 fois à l'éther ; on sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille sous vide. Il passe 5 g. de produits volatils contenant de l'eau, cette fraction est séchée sur carbonate de potassium ; on obtient ensuite 42 g. E_{10} 74°-84° et 6 g. de divinylglycol E_{10} 92°-98° ; au-dessus de

100° passent 5 g. de produits à points d'ébullition mal définis et il reste un important résidu dans le ballon. Le rendement en α-hydroxytétrahydrofuranne brut est donc de 32 o/o.

Examen des produits de têtes. — Les fractions volatiles de 6 opérations sont rassemblées et soigneusement séchées sur carbonate de potassium puis sur carbure de calcium ; on redistille trois fois, en séchant les produits de tête à chaque tour de distillation ; à partir de 25 g. de corps on obtient ainsi 8 g. E_{760} 87°-90°, qui, séchés à nouveau, distillent finalement E_{760} 95°-97°5 et présentent les constantes suivantes : n_D^{14} 1,4079, d_4^{14} 0,836 ; c'est vraisemblablement un mélange des alcools allylique et propylique, ce que confirme l'examen du spectre Raman du produit, dans lequel on relève notamment une raie forte à 1 645 cm^{-1}. Le dosage de double liaison, effectué par une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, indique une proportion de 70 o/o d'alcool allylique.

Acétylation de la fraction E_{10} 74°-84°. — Aussitôt après sa distillation la fraction E_{10} 74°-84° est additionnée au mélange acétylant (pyridine : 2 parties, anhydride acétique : 1 partie), l'anhydride acétique est employé en excès (au moins deux fois la quantité théorique). Le mélange est refroidi dans l'eau glacée où on l'abandonne quelques heures, on chasse ensuite sous 30 mm. la pyridine, l'acide acétique formé et l'anhydride acétique en excès, puis on distille sous 10 mm. le mélange des deux acétines. Après 6 tours de distillation on obtient l'acétine de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A $E_{9,2}$ 85°5-85°6 ; l'acétine de la forme B, plus difficile à isoler n'est obtenue qu'après 13 tours de distillation, elle passe $E_{9,2}$ 87°3-87°5.

Acétine de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A : $C_8H_{12}O_3$. — C'est un liquide mobile, à odeur fruitée, peu soluble dans l'eau et présentant les constantes physiques suivantes : $E_{9,2}$ 85°5-85°6 ; E_8 83°6-83°7 ; $n_D^{13,5}$ 1,4496, $d_4^{13,5}$ 1,053, d'où R. M. trouvée : 39,78 pour 39,77 calc.

Le dosage d'acide acétique a été effectué par saponification au moyen d'un excès de solution aqueuse de potasse et titrage en retour de la base résiduelle par l'acide sulfurique (indicateur : phénolphtaléine) ; la différence avec un témoin donne la quantité de potasse consommée. Calculé pour une monoacétine $C_8H_{12}O_3$, CH_3CO o/o : 27,56, trouvé : 27,46.

Ce produit se conserve bien en flacon bouché ; 15 jours après sa préparation il présente encore les constantes n_D^{17} 1,4482, d_4^{17} 1,051 d'où R. M. trouvée : 39,75.

Vitesse de saponification. — En traçant la courbe des vitesses en

fonction du temps on trouve que la demi-réaction est obtenue en 59 minutes. La réaction n'est pas du deuxième ordre.

α-hydroxy α' vinyltétrahydrofuranne forme A : $C_6H_{10}O_2$. — A 30 g. de l'acétine précédente on ajoute, à froid et en agitant, des quantités croissantes de soude 2N employée en léger excès, la fin de la réaction est suivie par dosage de la basicité de quelques prélèvements ; la saponification est complète au bout d'une heure, on extrait 10 fois à l'éther, sèche et distille 15 g. E_{10} 77°9-78°1, puis 2,5 g. E_{10} 78°-80° et ensuite 2 g. de produits à point d'ébullition élevé; un second tour de distillation permet d'isoler 16 g. distillant de 77°9 à 78°1 sous 10 mm., rendement 72 o/o ; dont les constantes physiques : $n_D^{13,5}$ 1,4591, $d_4^{13,5}$ 1,029 donnent une réfraction moléculaire de 30,35 pour 30,41 calculé. C o/o : calc. 63,1, tr. 63 ; H o/o : calc. 8,77, tr. 8,88.

Cet alcool ne m'a pas donné de phényluréthanne solide.

Vitesse de réaction sur l'hydroxylamine. — La réaction sur l'hydroxylamine réalisée dans les conditions précisées au début de la partie expérimentale montre que la demi-réaction est atteinte en 1 min. 45 sec. environ ; après la demi-réaction, la vitesse est du deuxième ordre et la constante de vitesse en milieu N/10 est alors voisine de 1.

α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme A : $C_6H_{12}O_2$. — 13 g. d'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A dissous dans 17 g. d'alcool absolu ont été hydrogénés, à 18° à la pression atmosphérique, en présence de 7,5 g. de nickel de Raney. Volume d'hydrogène à fixer pour une double liaison : 2 550 cm³, fixé : 2 760 cm³. La courbe $v = f(V)$ (nombre de centimètres cubes d'hydrogène fixés par minute en fonction du volume total d'hydrogène fixé), présente un palier important; sans être absolument sélective, l'hydrogénation permet d'obtenir facilement l'alcool furannique en présence d'un peu de glycol.

θ minutes	0	8	12	16	23	30	38	44	50
V	0	100	260	460	855	1 180	1 580	1 840	2 090
v		12,5	40	50	52	52	50	43	42	30

θ minutes	56	64	69	74	85	101	116	140	167	186
V	2 170	2 370	2 535	2 560	2 600	2 625	2 650	2 685	2 730	2 760
v	25	13	5	3,6	1,65	1,65	1,6	1,6	1,6	

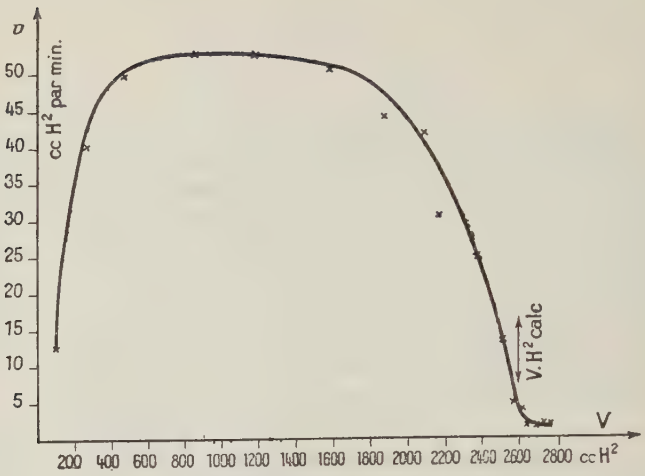


Fig. 3.

Le mélange avait été abandonné durant 14 heures avant d'entreprendre l'hydrogénation, il est probable que la réduction avait commencé à l'aide de l'hydrogène retenu par le nickel, le début ascendant de la courbe serait alors dû à la réhydrogénation du catalyseur.

Après avoir décanté le nickel et chassé l'alcool on distille l'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme A', c'est un liquide incolore, assez mobile, dont les constantes physiques sont : E_{11} 74°5 ; $n_D^{14,5}$ 1,4422 ; $d_4^{14,5}$ 0,998 ; d'où R. M. : tr. 30,76, calc. 30,86.

Vitesse de réaction sur l'hydroxylamine. — L'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne est beaucoup plus stable que le dérivé non saturé qui a servi à le préparer ; la réaction sur l'hydroxylamine rend bien compte de cette propriété, dans les conditions habituelles la demi-réaction est atteinte en 5 minutes.

Acétine de l'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme A' : $C_8H_{14}O_3$. — 3 g. de l'alcool furannique saturé sont dissous à 15° dans un excès de mélange pyridine-anhydride acétique, au bout de 16 heures on distille et obtient 3,8 g. qui présentent après redistillation les constantes : E_{10} 82°-82°3 ; n_D^{16} 1,4329 ; d_4^{16} 1,022 ; R. M. : tr. 40,18, cal. 40,26. CH_3CO o/o : calc. 27,21, tr. 27,61.

La vitesse de saponification de cette acétine est identique à celle que l'on observe avec l'acétine de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A ou B ; la demi-réaction est atteinte en 47 minutes.

Hexanediol-1-4. — 10 g. d'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne sont dissous dans 20 cm³ d'alcool éthylique et hydrogénés à 60° en présence de 6,7 g. de nickel de Raney. Hydrogène à fixer : 1 900 cm³ ; fixé : 1 700 cm³ en 6 heures, dont 1 200 environ dans les 150 premières minutes.

On distille uniquement 0,4 g. d'alcool furannique et 9 g. d'hexanediol-1-4. Après redistillation ce glycol présente les constantes suivantes : $E_{0,2}$ 123°-123°1 ; $n_D^{16,5}$ 1,4530 ; $d_4^{16,5}$ 0,982 ; R. M. : calc. 32,9, tr. 32,5. Wolgemuth (27) indique $E_{18,5}$ 134°-135°. C'est un liquide visqueux et hygroscopique. Analyse. C o/o : tr. 60,88 ; calc. 61,01 ; H o/o : tr. 12,02, calc. 11,86.

Diphényluréthanne : $C_{20}H_{24}O_4N_2$. — Par action de l'isocyanate de phényle le glycol précédent a donné une diphényluréthanne F. 71°, Wolgemuth (27) signale F. 82°. N o/o : tr. 7,80, calc. 7,86.

Ester diacétique : $C_{10}H_{18}O_4$. — Il a été obtenu par acétylation pyridinée du glycol précédent : E_{12} 120°2-120°4 ; $n_D^{16,5}$ 1,4282 ; $d_4^{16,5}$ 1,007 ; R. M. : tr. 51,63, calc. 51,69. Wolgemuth (27) indique E_{14} 122° et R. Paul (15) mentionne E_{14} 123°-125° ; n_D^{13} 1,42985 ; d_{15}^{13} 1,011.

α-éthyltétrahydrofuranne : $C_6H_{12}O$. — Il s'obtient facilement par déshydratation sulfurique du glycol ci-dessus. E_{755} 107°2-107°4 ; $n_D^{16,5}$ 1,4156 ; $d_4^{16,5}$ 0,856 ; R. M. tr. 29,30, calc. 29,35. Wolgemuth (27) donne E_{770} 107°-108°, n_D^{16} 1,41685, d_{16}^{16} 0,8609.

Dibromo-1-4 hexane : $C_6H_{12}Br_2$. — 4,2 g. d'hexanediol-1-4 et 1 cm³ de pyridine sont introduits dans une ampoule à brome, on ajoute peu à peu cette solution à 8 g. de PBr_3 (léger excès) additionnés de quelques gouttes de pyridine ; on distille 7,2 g. E_{12} 96°-99°. Ce produit, lavé et séché, est redistillé : E_{12} 98°-98°4 ; $n_D^{15,3}$ 1,5084 ; $d_4^{15,3}$ 1,602 ; R. M. : tr. 45,30, calc. 45,43. Le point d'ébullition est en bon accord avec celui que signalent Müller et Wachs (14) E_{10} 94°-97°. Par action de la paratoluènesulfamide en solution éthylique on obtient bien la N-paratoluènesulfonyl α-éthylpyrrolidine, F. 76°9, ainsi que l'indiquent Müller et Wachs (14).

Etant donné les nombreux recoupements obtenus, il ne fait aucun doute que le glycol isolé est bien l'hexanediol-1-4, malgré la différence que nous avons observée entre le point de fusion de plusieurs échantillons de la diphényluréthanne : F. 71° et celui : F. 82° qu'indique Wolgemuth. Pour être absolument certain qu'il ne s'agissait pas de l'hexanediol-1-3, dont le point d'ébullition doit être peu différent de celui de l'hexanediol-1-4, j'en ai fait la synthèse que l'on trouvera à la fin du présent chapitre.

Acétine de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme B : $C_8H_{12}O_3$. — On ne l'obtient qu'après 12 à 13 tours de distillation du mélange des deux acétines stéréoisomères, elle constitue environ 25 o/o du mélange ; comme son stéréoisomère c'est un liquide mobile, à odeur fruitée. Elle distille $E_{9,2}$ 87°3-87°5 ; n_D^{17} 1,4471 ; d_4^{17} 1,0474 ; R. M. : tr. 39,80, calc. 39,77. CH_3CO o/o : tr. 27,48, calc. 27,56.

α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme B : $C_6H_{10}O_2$. — La saponification alcaline à froid de 12,5 g. de l'acétine précédente a fourni, après deux tours de distillation, 5,6 g. de l'α-hydroxytétrahydrofuranne correspondant : E_{10} 79°7-80°2 ; $n_D^{16,5}$ 1,4581 ; $d_4^{16,5}$ 1,028 ; R. M. : tr. 30,27, calc. 30,40.

α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme B' : $C_6H_{12}O_2$. — 3,9 g. du dérivé vinylé ci-dessus sont dissous dans 10 cm³ d'alcool éthylique et hydrogénés à 19°, en présence de 2 g. de nickel de Raney ; hydrogène à fixer pour saturer une double liaison : 770 cm³, fixé : 820 en 95 minutes dont les trois quarts en 40 minutes.

Après deux tours de distillation on isole 2,3 g. d'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme B' : E_{10} 76°5-77° ; $n_D^{15\,5}$ 1,4390 ; $d_4^{15,5}$ 0,9976 ; R. M. : tr. 30,7, calc. 30,86.

Une hydrogénation plus poussée, à 60°, de 3 g. de cet α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne donne l'hexanediol-1-4 ; celui-ci a été identifié par ses constantes physiques et sa diphényluréthanne F. 71°. Le glycol est accompagné d'une faible proportion de produit plus volatil E_{10} 40°-50°, ne donnant pas de phényluréthanne et ne réagissant pas sur l'hydroxylamine ; cette substance résulte sans doute de l'hydrogénation d'un produit de déshydratation de l'hydroxytétrahydrofuranne de départ.

Synthèse de l'hexanediol-1-3 : $C_6H_{14}O_2$. — L'action du magnésien du bromure de propyle sur l'aldéhyde hydracrylique ne m'ayant pas donné satisfaction j'ai suivi le chemin schématisé ci-après :

$$CH_2=CH-CHOH-C_3H_7 \rightarrow CH_2Br-CH=CH-C_3H_7$$
$$\rightarrow CH_2Br-CH_2-CHBr-C_3H_7$$
$$\rightarrow CH_2(OCOCH_3)-CH_2-CH(OCOCH_3)-C_3H_7$$
$$\rightarrow CH_2OH-CH_2-CHOH-C_3H_7.$$

Le vinyl propylcarbinol a été préparé par action de l'acroléine sur le magnésien du bromure de propyle, d'après le mode opératoire de Delaby (28) ; sa transformation en bromo-1 hexène-2 a été obtenue par l'action de PBr_3 suivant le procédé de Bouis (29), qui fait intervenir une transposition allylique interprétée par Ch. Prévost (29 *bis*).

Dibromo-1-3 hexane : $C_6H_{12}Br_2$. — J'ai employé la méthode utilisée par R. Lespieau (30) pour obtenir les 1-2 et 1-3-dibromopentane. 65 g. de bromo-1 hexène-2, introduits dans un tube de verre à paroi épaisse, sont refroidis dans le mélange glace-sel ; on sature d'acide bromhydrique sec, scelle le tube, et porte 4 heures à 115°-120° (à 100° la fixation est ici très incomplète) ; on fixe ainsi plus des 2/3 de l'acide dissous, on distille ensuite sous vide pour récupérer le monobromure inaltéré. L'opération ayant été répétée 5 fois il reste finalement 56 g. de polybromures et 20,5 g. de bromo-1 hexène-2 récupéré. Après trois tours de distillation on obtient : 3 g. de dibromo-2-3 hexane E_{14} 80°-82°, 12 g. de dibromo-1-2 hexane E_{14} 84°-86°, 20 g. de dibromo-1-3 hexane E_{14} 93°-95° ; ces trois dibromohexanes se sont donc formés dans les proportions 1-4-7.

Le point d'ébullition du dibromo-1-3 hexane correspond bien à celui que la littérature permet de calculer à partir des points d'ébullition des 1-2, 1-3 et 1-4 dibromopentane, et des 1-2 et 1-4 dibromohexane. Ce corps a pour constantes : n_D^{19} 1,5029 ; d_4^{19} 1,590, d'où R. M. : tr. 45,32 pour 45,44 calculé. Le dosage d'halogène selon Liebig donne Br o/o : tr. 65,7, calc. 65,5.

Diacétate d'hexanediol-1-3 : $C_{10}H_{18}O_4$. — 20 g. de dibromo-1-3 hexane sont ajoutés goutte à goutte à 29 g. d'acétate de sodium et 150 cm³ d'acide acétique portés à l'ébullition au bain de paraffine ; on prolonge le chauffage 1 heure après la fin de l'addition, puis refroidit et ajoute 300 cm³ d'eau. On extrait à l'éther, neutralise, lave, sèche et distille ; on recueille après trois tours de distillation 2 g. d'acétate de β-propylallyle, 6,5 g. de dibromure inaltéré et 9 g. de diacétine : E_{14} 116°-117° ; n_D^{21} 1,4312 ; d_4^{21} 1,019 ; R. M. : tr. 51,33, calc. 51,69. Taux d'acétylation, CH_3CO o/o : tr. 40,2, calc. 42,25.

Hexanediol-1-3 : $C_6H_{14}O_2$. — La saponification alcaline du dérivé acétylé donne sans difficulté l'hexanediol-1-3 ; E_{13} 123°-123°4 ; n_D^{22} 1,4461, d_4^{22} 0,958 ; R. M. : tr. 32,85, calc. 32,90. Le dosage d'éléments concorde bien avec la formule $C_6H_{14}O_2$; C o/o : tr. 60,94, calc. 61 ; H o/o : tr. 12,17, calc. 11,86. La diphényluréthanne cristallise facilement en houppes soyeuses du benzène, du toluène ou du chloroforme, elle fond à 99°3. N o/o : tr. 7,82 pour 7,86 calculé dans $C_{20}H_{24}O_4N_2$.

CHAPITRE III

RÉDUCTION CONDENSATRICE DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE PROPRIÉTÉS DE L'α-HYDROXY α'-PROPÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE

Préparation de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne

Le produit de réduction condensatrice de l'aldéhyde crotonique est plus stable que celui qui résulte de la réduction de l'acroléine, on peut donc travailler à température plus élevée ; j'ai généralement effectué la réduction entre — 3° et + 3° en utilisant comme solvant le mélange eau-éther ou eau-acétone, je n'ai jamais constaté la réduction de l'acétone même en employant une concentration élevée de ce corps (aldéhyde crotonique : 1 molécule, acétone : 40 molécules). Il faut éviter d'opérer à température trop basse pour ne pas favoriser la formation de dipropénylglycol.

Dans l'opération type suivante j'ai utilisé 210 g. (3 mol.) d'aldéhyde crotonique fraîchement distillé et dissous dans 2,300 litres d'eau et 100 cm^3 d'éther, j'ai employé 70 g. (3 mol.) de magnésium en poudre et 285 g. (4,75 mol.) d'acide acétique. L'addition d'acide est commencée dès que la température du mélange atteint — 3°, elle est continuée durant 5 heures en maintenant la température du milieu entre — 3 et + 3° et en assurant une agitation énergique ; on ajoute 350 g. de sel à la fin de l'opération, vérifie la neutralité et refroidit à — 10° ; on filtre alors le magnésium restant et extrait 6 fois en employant 2 litres d'éther au total ; la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium anhydre, l'éther est chassé et le résidu distillé en employant une petite colonne Crismer.

On obtient : E_{760} 80°-85° : 15 g. de tête contenant de l'eau, puis on récupère 12 g. d'aldéhyde crotonique E_{-60} 100°-104° ; après avoir distillé 5 g. de produit intermédiaire on isole E_{10} 100°-108° : 75 g., E_{10} 108°-112° : 55 g., E_{10} 112°-115° : 20 g. ; ces trois dernières fractions contiennent l'α-hydroxytétrahydrofuranne cherché, mais la dernière est souillée de dipropénylglycol, le rendement en produit brut est donc supérieur à 75 o/o de la théorie ; la fraction que l'on distille ensuite, E_{10} 115°-125° : 18 g., contient surtout du dipropénylglycol dont le point d'ébullition est E_8 117°-119°, E_{15} 125°-127° ; il reste 5 g. de résidu dans le ballon. Il faut éviter de porter le bain à une tempé-

rature supérieure à 145°, car l'α-hydroxytétrahydrofuranne cherché se déshydrate facilement sous l'action de la chaleur.

Quatre tours de distillation avec une bonne colonne Crismer de 8 spires suffisent pour séparer les différents corps à l'état pur, à l'exception toutefois des produits de tête qui sont un mélange des alcools butylique et crotylique. Etant donné la fragilité des α-hydroxytétrahydrofurannes vis-à-vis de la chaleur, on n'isole guère que 65 g. d'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A : E_{10} 101°-103°, et 18 g. de l'isomère forme B : E_{10} 108°-109°5, ainsi que 10 g. du mélange des deux formes : E_{10} 103°-107°5. Il semblerait que la forme A soit trois fois plus abondante que la forme B, en réalité la proportion de la forme B, plus instable vis-à-vis de la chaleur que la forme A, diminue au cours des distillations ; je crois que l'on peut admettre que la forme B constitue 35 o/o du mélange initial des deux formes.

Examen des produits de queue. — On isole environ 4 g. de produit distillant $E_{8,5}$ 111°-114°, le point d'ébullition, inférieur de quelques degrés à celui du dipropénylglycol, ne s'améliore plus par de nouvelles distillations. Les teneurs en carbone et hydrogène : tr. C o/o : 66,11, H o/o : 9,94, sont voisines de celles de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne ou du dipropénylglycol : calc. C o o : 67,6, H o/o : 9,83 ; pourtant le produit devient très visqueux quelques heures après sa préparation, ce qui fait penser à un aldol ; il a fourni le spectre Raman suivant : 361 tf. ; 452 tf. ; 512 tf. ; 574 tf. ; 782 AF. ; 845 f. ; 870 (?) tf. ; 935 af. ; 991 F. ; 1048 AF. ; 1099 bande AF. ; 1156 bande AF. ; 1204 af. ; 1253 af. ; 1309 TF. ; 1353 f. ; 1387 F. ; 1461 af. ; 1617 AF. ; 1679 TF. ; 1723 af. ; 2924 F. ; 2962 F. ; si l'on excepte les raies 1617 et 1723 cm^{-1} et les raies très faibles de fréquence inférieure à 600 cm^{-1} ce spectre est celui de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B ; la fraction $E_{8,5}$ 111°-114° serait donc très riche en cet alcool furannique, les fréquences 1617 et 1723 cm^{-1} appartiendraient à un deuxième corps ; la fréquence 1617 cm^{-1} paraissant caractéristique d'une double liaison dans un cycle à 5 chaînons, ce deuxième corps serait une cétone ou mieux un aldéhyde (possibilité de polymérisation) cyclique éthylénique. Chaque fois que j'ai rencontré les raies 1617 et 1679 cm^{-1} dans le spectre d'un corps où elles n'étaient pas dues à des doubles liaisons conjuguées, elles avaient sensiblement la même intensité ; ici la raie 1617 cm^{-1} est au mois six fois plus faible que la raie 1679 cm^{-1}, ce qui fixe à 15 o/o environ la proportion du corps non identifié dans ce mélange.

Dans une opération bien conduite on n'isole pas plus de 15 g. de dipropénylglycol, alors que celui-ci constitue le produit principal quand on remplace le magnésium par le zinc (2) (4).

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A : $C_8H_{14}O_2$. — C'est un produit incolore, légèrement visqueux, qui s'oxyde facilement à l'air mais se conserve bien en tube scellé ; solubilité dans l'eau à 15° : 5 o/o environ. Il présente les constantes physiques suivantes : E_{10} 101°-102°, E_{12} 104°5-105°5 ; n_D^{19} 1,4633 ; d_4^{19} 0,9868, d'où R. M. : tr. 39,64, calc. 39,64. C o/o : tr. 67,1, calc. 67,6 ; H o/o : tr. 9.91, calc. 9,83.

Indice de brome : 1,171 g. de substance, dissous dans 100 g. de chloroforme, décolorent à 0° 17 cm³ de solution chloroformique de brome au 1/000 ; calc. pour une double liaison : 15.5 cm³.

Vitesse de réaction sur l'hydroxylamine. — En solution aqueuse cet α-hydroxytétrahydrofuranne présente les réactions des aldéhydes ; il colore lentement en rouge violacé le réactif de Schiff et réagit sur l'hydroxylamine, la mesure de la vitesse de cette réaction, réalisée dans les conditions précédemment précisées montre que la demi-réaction est atteinte en 14 minutes.

Acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A : $C_{10}H_{16}O_3$. — L'α-hydroxytétrahydrofuranne est ajouté au mélange pyridine-anhydride acétique employé en excès et refroidi à 0°, on abandonne quelques heures à la température ambiante puis distille ; le rendement en acétine atteint 80 o o sans difficulté ; c'est un corps mobile, d'odeur fruitée, se saponifiant facilement sous l'action de l'eau. E_{12} 109°5-110° ; n_D^{16} 1,4529 ; d_4^{16} 1,011 ; γ^{16} 32,1 ; R. M. : tr. 49,14, calc. 49 ; P. M. : tr. 433,6, calc. 424,1 + λ, d'où un incrément de cycle de 9,5.

C o/o : tr. 64,7, calc. 65,2 ; H o/o : tr. 8,74, calc. 8,69. Le dosage d'acétyle effectué par saponification alcaline (KOH N/10) et titrage en retour de la base résiduelle, donne CH_3CO : tr. 23,5. calc. 23,12.

D'après la mesure de la vitesse de réaction, réalisée dans les conditions habituelles, la demi-réaction est atteinte en 55 minutes.

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B : $C_8H_{14}O_2$. — Cet alcool tétrahydrofurannique présente le même aspect que son stéréoisomère, mais il s'en différencie par ses constantes : E_8 106°-107°, E_{10} 108°-109°5, E_{15} 113°-115° ; n_D^{17} 1,4690 ; d_4^{17} 0,9975 ; R. M. : tr. 39,64, identique à la valeur théorique.

Analyse. — C o/o : tr. 67,2, calc. 67,6 : H o/o : tr. 9,87, calc. 9,83.

Ce stéréoisomère est plus sensible à l'action de la chaleur que la forme A, il fixe rapidement lui aussi l'oxygène de l'air.

Vitesse de réaction sur l'hydroxylamine. — En solution aqueuse il ne développe que très lentement une coloration rouge violacé avec le réactif de Schiff, par contre la réaction sur l'hydroxylamine est

environ trois fois plus rapide que pour la forme A ; le tracé de la courbe $V = f(\theta)$ des vitesses en fonction du temps indique que la demi-réaction est atteinte en 4 min. 30 sec.

Acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B : $C_{10}H_{16}O_3$. — L'acétylation pyridinée de l'hydroxytétrahydrofuranne forme B donne une monoacétine E_{13} 115°-116° ; n_0^{19} 1,4527 ; d_4^{19} 1,006 ; γ^{19} 30,1 ; R. M. : tr. 49,35, calc. 49,05 ; P. M. : tr. 431, calc. 424 + λ, ce qui donne la valeur 7 à l'incrément de cycle. Dosage d'acétyle : CH_3CO o/o : tr. 23,05, calc. 23,37.

Vitesse de saponification. — La demi-saponification a été obtenue en 57 minutes ; les acétines des formes A et B ont donc des vitesses de saponification identiques.

α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A' : $C_8H_{16}O_2$. — L'hydrogénation sur nickel de Raney de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A donne l'alcool tétrahydrofurannique saturé forme A', accompagné d'un peu de glycol ; la proportion de glycol reste très faible si l'hydrogénation est réalisée à la température ambiante et sous pression atmosphérique.

A titre d'exemple, nous donnons ici le tableau et la courbe relatifs à l'hydrogénation (à 17°) de 11 g. de l'alcool furannique forme A dissous dans 12 cm³ d'alcool éthylique, et en présence de 4,5 g. de nickel ; volume d'hydrogène à fixer pour saturer une double liaison : 1 840 cm³, fixé : 2 080.

θ minutes	0	5	11	18	27	36	68	107	122	179	163	183	208	225
V cm³ H²	0	50	105	165	245	315	560	810	910	1 020	1 160	1 270	1 440	1 505
v cm³/minute	10	9,2	8,5	8,5	7,8	7,6	6,4	6,6	6,4	5,8	5,5	5,6	5,6	5,3

θ minutes	254	277	296	316	337	367	402
V cm³ H²	1 660	1 760	1 835	1 910	1 985	2 050	2 080
v cm³/minute	4,3	3,75	3,75	3,6	2,1	0,8	

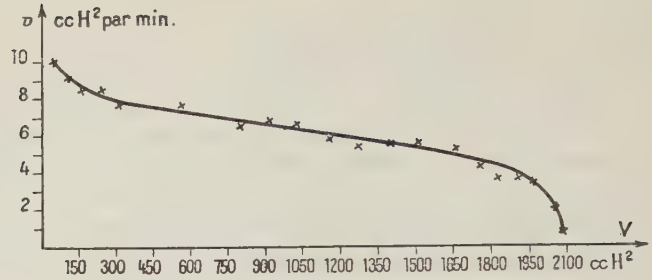


Fig. 4.

Après décantation du nickel on chasse l'alcool et distille, il passe 8 g. : E_{11} 97°-98° ; 1 g. : E_{11} 98°-105° ; 1 g. : E_{11} 130°-135° ; un second tour de distillation permet d'obtenir l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A' à l'état pur : $E_{7,3}$ 91°-92°5 ; n_D^{14} 1,4445 ; d_4^{14} 0,956 ; γ^{14} 29,8 ; R. M. : tr. 40,05, calc. 40,11 ; P. M. : tr. 352, calc. 345,3 + λ, d'où un incrément de cycle de 7,8.

C o/o : tr. 66,8, calc. 66,7 ; H o/o : tr. 11,21, calc. 11,13.

Cet alcool tétrahydrofurannique est beaucoup plus stable vis-à-vis des agents physiques et chimiques que le dérivé éthylénique qui a servi à le préparer. Il ne réagit que très lentement sur le réactif de Schiff ; sa vitesse de réaction sur l'hydroxylamine est faible ; la demi-réaction est obtenue en 44 minutes.

Acétine de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A' : $C_{10}H_{18}O_3$. — L'acétylation pyridinée de l'alcool tétrahydrofurannique forme A' fournit, avec un rendement quantitatif, l'acétine correspondante : E_8 97°5-99°5, E_{10} 99°5-101° ; n_D^{15} 1,4371 ; d_4^{15} 0,982 ; γ^{15} 30 dynes/cm. ; R. M. : tr. 49,63, calc. 49,5 ; P. M. : tr. 445, calc. 436 + λ, d'où un incrément de cycle de 9.

Dosage d'acétyle : CH_3CO o/o ; tr. 23,5 pour 23,12 calculé.

Vitesse de saponification. — La demi-réaction est atteinte en 53 minutes.

α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B' : $C_8H_{16}O_2$. — Il résulte de l'hydrogénation ménagée de la forme B de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne ; on l'obtient sans difficulté en utilisant des conditions analogues à celles qui ont permis d'obtenir le stéréoisomère forme A', il est mélangé d'un peu de glycol dont on le sépare par deux tours de distillation : E_8 95°5-98° ; n_D^{16} 1,4461 ; d_4^{16} 0,9572 ; γ^{16} 29,4 dynes/cm. ; R. M. : tr. 40,12 identique à la valeur

calculée ; P. M. : tr. 350,4, calc. 345,3 + λ, ce qui attribue à l'incrément de cycle la valeur 5,1.

Analyse. — C o/o : tr. 66,3, calc. 66,7 ; H o/o : tr. 11,21, calc. 11,13.

Cet α-hydroxytétrahydrofuranne, plus fragile que son stéréoisomère forme A', réagit aussi plus rapidement que lui sur la solution d'hydroxylamine ; la demi-réaction est obtenue en 17 minutes.

Acétine de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B' : $C_{10}H_{18}O_3$. — Elle est facilement obtenue par acétylation pyridinée de l'alcool tétrahydrofurannique correspondant, le rendement est de 80 o/o. J'ai également obtenu l'acétine saturée par hydrogénation catalytique de l'acétine éthylénique, dans ce cas le rendement ne dépasse pas 40 o/o, on isole également de l'acide acétique, de l'α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne, ainsi qu'une monoacétine du méthyl-3 heptanediol-1-4.

Comme toutes les acétines d'α-hydroxytétrahydrofurannes que j'ai préparées c'est un liquide mobile, incolore, à odeur fruitée et légèrement éthérée, se saponifiant facilement par action de l'eau. $E_{10,4}$ 102°-103°5, E_{12} 104°-105°5 ; $n_D^{16,5}$ 1,4377 ; $d_4^{16,5}$ 0,9856 ; $\gamma^{16,5}$ 30,70 ; R. M. : tr. 49,52, identique à la valeur calculée ; P. M. : tr. 444,2 pour 435,8 + λ calculé, d'où la valeur 8,4 pour l'incrément de cycle. Taux d'acétylation : CH_3CO o/o : tr. 22,6, calc. 23,1.

Vitesse de saponification. — Du tracé de la courbe vitesse/temps, la demi-saponification est obtenue après 56 minutes de contact.

Méthyl-3 heptanediol-1-4 : $C_8H_{18}O_2$. — L'hydrogénation ménagée de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, forme A ou B, permet d'obtenir l'alcool tétrahydrofurannique correspondant souillé de glycol ; l'hydrogénation en glycol de cet α-hydroxytétrahydrofuranne est très lente à la température ambiante, elle est beaucoup plus aisée à une température voisine de 60°. A partir de l'alcool tétrahydrofurannique forme A on n'obtient qu'une seule forme du méthyl-3 heptanediol-1-4, sa diphényluréthanne fond à 106° ; à partir de la forme B on obtient encore le même glycol, mais il est accompagné de 10 o o de stéréoisomère dont la diphényluréthanne fond à 113°. Voici encore, à titre d'exemple, les résultats obtenus par hydrogénation de 13 g. d'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A, E_{14} 107°-108°, dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu, on a employé 8 g. de nickel Raney, la température était de 55° et la surpression d'hydrogène très faible ; on a fixé en 18 heures 3,850 litres d'hydrogène pour 4,100 litres calculé.

θ heure et minutes	0	0,04	0,10	0,16	0,21	0,27	0,39	0,49	0,57	1,04	1,21
V cm³ H²	0	95	250	410	550	700	1 000	1 200	1 340	1 440	1 670
v cm³/minute	24	25,6	26	28	25	25	20	17,5	14,3	13,5	12,6

θ	1,42	1,51	2,03	2,38	3,08	3,40	4,08	4,38	5,12	6,17	6,42	arrêt
V	1 935	2 030	2 130	2 350	2 465	2 560	2 605	2 650	2 710	2 795	2 830	
v	9	8,3	6,3	4	3	1,6	1,5	1,75	1,3	1,4		

θ	6,42	7,05	8,40	arrêt 13 h.	8,40	9	11	13	15	17	18,10
V	2 830	2 960	3 080		3 240	3 300	3 420	3 510	3 620	3705	3 750
v	5,6	1,2			3	1	0,75	0,9	0,7	0,65	

La vitesse d'hydrogénation du produit est traduite par la courbe ci-après, les deux crochets de la fin de la courbe sont dus à des reprises de l'hydrogénation après des arrêts obligatoires.

Par distillation du produit d'hydrogénation on obtient : 3,8 g. d'alcool furannique saturé et 8,5 g. de glycol : $E_{10,5}$ 135°5-136°5 ; $n_D^{16,5}$ 1,4598 ; $d_4^{16,5}$ 0,949 ; c'est un produit très visqueux et hygroscopique, aussi la mesure de la densité est-elle peu précise.

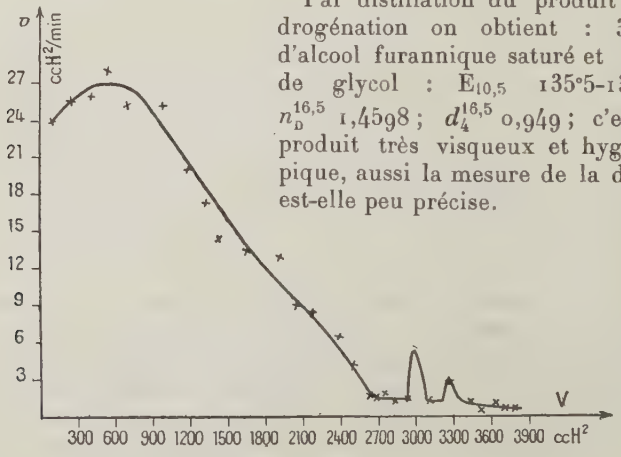


Fig. 5.

Analyse. — C o/o : tr. 65,30, calc. 65,75 ; H o/o : tr. : 12,35, calc. 12,33.

DIPHÉNYLURÉTHANNE : $C_{22}H_{28}O_4N_2$. — 2,8 g. de glycol sont additionnés de 5 g. (excès 10 o/o) d'isocyanate de phényle dissous dans 10 cm³ de benzène anhydre ; on abandonne 10 jours en tube scellé, chasse le benzène et évapore sous vide poussé ; il reste des cristaux blancs, solubles dans les solvants organiques sauf dans l'éther de pétrole. Après 5 cristallisations dans le mélange xylènes-éther de pétrole ou benzène-éther de pétrole on obtient 4,2 g. de diphényluréthanne F. 106°5. N o/o : tr. 7,38, calc. 7,30.

α-PROPYL β-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE : $C_8H_{16}O$. — 12 g. du glycol sont additionnés d'une solution de 10 g. d'acide sulfurique (*d* 1,84) dans 30 g. d'eau : la solution est distillée lentement, on décante la couche supérieure légèrement colorée en jaune que l'on dilue de deux fois son volume d'éther, après lavage au bisulfite de sodium puis à l'eau la fraction éthérée est séchée et distillée, on obtient l'α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne dont nous verrons plus loin deux autres modes de préparation. E_{40} 65°-67° : 5,7 g., Rdt 55 o/o ; $n_D^{16,5}$ 1,4286 ; $d_4^{16,5}$ 0,8507. Le produit n'est souillé que par un peu d'une impureté éthylénique que trahissent l'indice un peu trop élevé et une faible raie du spectre Raman à 1 654 cm^{-1}.

γ-PROPYL β-MÉTHYLBUTYROLACTONE : $C_8H_{14}O_2$. — L'oxydation du méthyl-3 heptanediol-1-4 conduit à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone et à des produits d'oxydation plus poussée, notamment l'acide β-butyrylbutyrique. J'ai utilisé l'action du bichromate de sodium et de l'acide acétique pour obtenir une oxydation ménagée du glycol ; j'opère à température assez basse et j'emploie une proportion d'acide acétique juste suffisante pour dissoudre le glycol, on voit la lactone décanter dès le début de l'opération, elle échappe ainsi à une oxydation plus poussée. Voici le détail d'une opération :

Glycol 15 g. ; $Cr_2O_7Na_2$ 35 g. (excès 60 o/o) dissous dans 80 g. d'eau ; acide acétique 75 cm³ ; le mélange est maintenu en glacière à la température de + 4° à + 7° pendant 4 jours ; au bout d'une heure il est devenu hétérogène et il se développe une couche supérieure de plus en plus abondante. Au bout de 4 jours on étend la solution de deux fois son volume d'eau, extrait 5 fois à l'éther, sèche et distille, il passe 9,5 g. $E_{1,15}$ 72°-75°, 2,5 g. $E_{0,95}$ 98°-108°, résidus 2 g. La première fraction est constituée par la lactone presque pure que l'on obtient avec un rendement de 75 à 80 o/o. Redistillée E_{14} 116°5-117°5, elle présente les constantes suivantes : d_4^{24} 0,971 ; n_D^{24} 1,4410, d'où R. M. : tr. 38,58 pour 38,60 calculé. C'est un liquide incolore, mobile, très peu soluble dans l'eau à 18° au contact de laquelle il ne s'hydrolyse que très lentement.

Analyse. — C o/o : tr. 67,3, calc. 67,6 ; H o/o : tr. 9,73, calc. 9,85.

Sel d'argent de l'acide méthyl-3 heptanol-4 oïque-1 : $C_8H_{15}O_3Ag$. — 0,85 g. de lactone sont chauffés pendant 15 minutes, à 40°, avec 3 cm³ de soude 2N, on abandonne 2 heures à la température ambiante puis neutralise par de l'acide azotique dilué, on étend alors à 300 cm³ et ajoute un excès de nitrate d'argent légèrement azotique ; on obtient un abondant précipité blanc de sel d'argent, on filtre, sèche à l'étuve à 110° et titre l'argent à l'état de chlorure : Ag o/o : tr. 40,40, calc. 40,45.

Hydrazide de la γ-propyl β-méthylbutyrolactone : $C_8H_{18}O_2N_2$. — J'ai employé la méthode générale de Blaise et A. Luttringer (31) pour obtenir cet hydrazide. N'ayant pas à ma disposition de solution d'hydrazine, j'ai additionné à 1,5 g. de lactone 2,8 g. de sulfate acide d'hydrazine dissous dans 8,6 cm³ de soude 2,01N (quantité théorique) ; le mélange hétérogène est agité mécaniquement et chauffé au bain-marie bouillant durant 4 heures, on l'abandonne alors à lui-même pendant 36 heures, filtre la masse cristalline que l'on reprend 5 fois à l'alcool, on extrait la solution aqueuse à l'éther, chasse les solvants et recristallise le résidu dans l'acétate d'éthyle ou l'oxyde de butyle ; après 6 recristallisations on obtient de belles aiguilles blanches, isolées ou en agrégats, fondant à 68°5 au bloc, à 77°-77°3 au tube capillaire et se décomposant sous l'action de la chaleur. Dosage d'azote : N o/o : tr. 16,06, calc. 16,09.

Dipropyléthylèneglycol : $C_8H_{18}O_2$. — L'hydrogénation poussée de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B fournissant, outre le glycol attendu dont la diphényluréthanne fond à 106°5, un peu d'un autre glycol $C_8H_{18}O_2$ dont la diphényluréthanne fond à 113°, il était possible que ce dernier provienne de l'hydrogénation du dipropénylglycol qui aurait pu souiller l'alcool tétrahydrofurannique ; la préparation des diphényluréthannes des formes méso et *d-l* du dipropyléthylèneglycol a montré qu'il n'en était rien, car ces diphényluréthannes ont des points de fusion bien différents de 113°.

J'ai isolé les formes méso et *d-l* du dipropyléthylèneglycol préparé par hydrogénation (Ni Raney) du dipropénylglycol, celui-ci avait été obtenu par réduction de l'aldéhyde crotonique au moyen du zinc et de l'acide acétique ; j'ai retrouvé sensiblement les conclusions de William G. Young, Leo Levanas et Zene Jasaïtis (32). Les deux formes sont facilement séparées par trois tours de distillation suivis de cristallisations dans l'éther de pétrole, chacune d'elles constitue environ la moitié du glycol brut ; à partir de 15 g. de dipropénylglycol j'ai obtenu 13 g. de dipropyléthylèneglycol, soit : 5,2 g. de forme méso F. 122°7-123° 5,1 g. de forme *d-l* F. 28°7-29° 2,8 g. du mélange des deux formes stéréoisomères.

La préparation des diphényluréthannes de chacun des stéréoisomères

s'effectue sans difficulté, le rendement est excellent ; ce sont des cristaux incolores peu solubles à froid dans les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques d'où l'on peut facilement les recristalliser. La diphényluréthanne de la forme méso est moins soluble dans la plupart des solvants que celle de la forme *d-l*, on pourrait facilement séparer les deux diphényluréthannes obtenues à partir d'un mélange des deux stéréoisomères du dipropyléthylèneglycol. Diphényluréthanne de la forme méso : F. 191°2 (tube). N o/o : tr. 7,36, calc. 7,3o pour $C_{22}H_{28}O_4N_2$.

Diphényluréthanne de la forme *d-l* : F. 133°3 (tube). N o/o : tr. 7,2, calc. 7,3o.

Synthèse de la γ-propyl β-méthylbutyrolactone. — Pour identifier avec certitude le glycol obtenu par hydrogénation de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne il fallait réaliser la synthèse de ce glycol par une autre voie, ou encore celle de son produit d'oxydation ménagée : la γ-propyl β-méthylbutyrolactone ; je suis parvenu à synthétiser cette dernière, après de nombreux insuccès, en suivant le chemin indiqué dans la partie théorique.

Préparation du butyrylacétate d'éthyle : $C_8H_{14}O_3$. — J'ai amélioré la méthode de préparation de Wahl (18) que j'ai utilisée sous la forme suivante : 70 g. de butyrate d'éthyle sont introduits dans un ballon à trois tubulures, celui-ci est muni d'un agitateur rotatif, d'un réfrigérant à boules et d'une ampoule à brome. On découpe 70 g. de sodium en 32 morceaux égaux et forme un mélange de 170 g. de butyrate et de 264 g. d'acétate d'éthyle, soit 485 cm³. On met l'agitateur en marche et ajoute un morceau de sodium puis 15,1 cm³ du mélange des deux esters, soit 5 cm³ brutalement aussitôt après l'addition du morceau de sodium et le reste pendant la disparition de ce sodium ; on chauffe au bain-marie dès que la réaction devient plus lente, elle est terminée en moins de 15 heures ; l'emploi de l'agitation mécanique et la modification de la concentration initiale en butyrate permettent d'opérer 4 fois plus vite que ne le faisait Wahl, le rendement est également meilleur. On dilue à l'éther, décompose le complexe sodé par la glace et l'acide chlorhydrique, décante et lave plusieurs fois à l'eau la solution éthérée, sèche cette solution et distille. Au second tour de distillation on récupère de l'acétate d'éthyle souillé d'un peu d'alcool éthylique, puis 21 g. de butyrate d'éthyle E_{760} 115°-125°, 55 g. d'acétylacétate d'éthyle E_{12} 60°-73°, enfin deux fractions : E_{12} 74°-85° : 19 g. et E_{12} 88°-92° : 52 g. Ces deux dernières fractions sont traitées séparément par une solution d'acétate de cuivre, ce qui permet d'éliminer l'acyloïne ; après décomposition du sel de cuivre cristallisé on obtient finalement 45 g. de butyrylacétate d'éthyle pur qui distille E_{12} 88°5-90°.

10 minutes après la distillation le butyrylacétate d'éthyle présente

les constantes suivantes : n_D^{13} 1,4393 ; d_4^{13} 0,9836, d'où R. M. tr. 42,28. L'équilibre forme cétonique $\rightleftarrows$ forme énolique est très différent à la température ambiante de celui qui existe à la température d'ébullition, les constantes varient en effet avec le temps ; le déplacement de l'équilibre est fortement catalysé par le verre, la mince pellicule liquide déposée entre les prismes du réfractomètre d'Abbe atteint le nouvel équilibre en moins de 20 minutes, il faut 80 minutes pour obtenir ce même équilibre dans un tube de 12 mm. de diamètre en verre « Omnium » d'Alfortville ; les constantes sont alors : n_D^{13} 1,43 ; d_4^{13} 0,9893, d'où R. M. tr. 41,23. La réfraction moléculaire calculée est de 40,81 pour la forme cétonique, et de 43,3 pour la forme énolique, en supposant dans ce dernier cas une exaltation de 1,5 due à la conjugaison de deux doubles liaisons ; il semble donc que par abaissement de température, l'équilibre forme énolique $\rightleftarrows$ forme cétonique se déplace dans le sens d'un enrichissement en forme cétonique.

Je me propose d'appliquer l'effet Raman à l'étude du déplacement, en fonction de la température, de l'équilibre forme énolique $\rightleftarrows$ forme cétonique, et surtout à la recherche de l'influence sur cet équilibre de substituants en α de la fonction ester.

Méthylbutyrylacétate d'éthyle : $C_9H_{16}O_3$. — J'ai appliqué au butyrylacétate d'éthyle la méthode de méthylation préconisée par Howard J. Lucas et William G. Young (33) pour la méthylation du malonate d'éthyle. 85 g. de butyrylacétate d'éthyle sont ajoutés en 4 fois, en agitant mécaniquement, à l'éthylate de sodium préparé à partir de 200 cm³ d'alcool absolu et 13,6 g. de sodium (excès 1/10) ; l'action est vive mais non dangereuse, la solution reste homogène mais brunit un peu ; l'emploi d'un excès de sodium provoque la formation de diméthylbutyrylacétate d'éthyle, il ne gênera pas dans la suite des réactions et ceci évite qu'il ne reste du butyrylacétate d'éthyle non méthylé.

Tout en maintenant une bonne agitation, et une température de 80°, on fait barboter du bromure de méthyle dans la solution, rapidement d'abord, plus lentement ensuite. Le dosage de la basicité (tournesol) de quelques échantillons montre que la réaction est terminée en 3,30 h. On chasse l'alcool sous vide partiel, filtre le bromure de sodium que l'on dissout ensuite dans le minimum d'eau, extrait cette solution à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et distille : on obtient 70 g. E_{12} 91°5-95°5 qui, par redistillation, passent E_{12} 94°-94°5, Rdt 76 o/o. Les constantes physiques du corps fraîchement obtenu varient ici encore avec le temps, 10 minutes après la distillation : $n_D^{12,5}$ 1,4293 ; $d_4^{12,5}$ 0,9765 ; 50 minutes après la distillation : $n_D^{12,5}$ 1,4295 ; $d_4^{12,5}$ 0,9730 ; la catalyse par le verre doit être ici tellement prononcée que je n'ai pu observer la variation de l'indice. R. M. : tr. 45,47 10 minutes après la distillation

et 45,62 à l'équilibre à 12°5. R. M. calc. : pour la forme cétonique 45,43, pour la forme énolique 45,47 + 1,5 = 47 ; le mélange obtenu paraît donc très riche en forme cétonique.

α-MÉTHYL α-BUTYRYLSUCCINATE D'ÉTHYLE : $C_{13}H_{22}O_5$. — Ce corps était encore inconnu, mais Blaise (34) avait préparé l'α-méthyl α-acétylsuccinate d'éthyle par action du bromacétate d'éthyle sur le méthylacétylacétate d'éthyle sodé ; j'ai opéré de façon analogue avec le méthylbutyrylacétate d'éthyle.

70 g. de méthylbutyrylacétate d'éthyle sont ajoutés à 10,7 g. (excès 10 o/o) de sodium dissous dans 300 cm³ d'alcool absolu ; on additionne alors, à cette solution agitée et ramenée à 40°, 75 g. de bromacétate d'éthyle, il se produit d'abord un léger précipité de bromure de sodium qui devient abondant dès que la moitié du bromacétate d'éthyle a été ajoutée ; l'addition est terminée en 20 minutes, à ce moment la température de la solution atteint 70°, on l'abandonne durant 14 heures, elle est alors pratiquement neutre au tournesol. On chasse l'alcool sous vide partiel, filtre, dissous le bromure de sodium dans le minimum d'eau, extrait à l'éther et sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium. Après 3 tours de distillation on récupère 22 g. de méthylbutyrylacétate d'éthyle et on obtient 29 g. d'α-méthyl α-butyrylsuccinate d'éthyle : $E_{9,8}$ 147°7-148°5 ; $n_D^{14,5}$ 1,4420 ; $d_4^{14,5}$ 1,043 ; R. M. : tr. 65,45, calc. 65,55 pour la forme cétonique. C o/o : tr. 60,10, calc. 60,50 ; H o/o : tr. 8,63, calc. 8,53.

ACIDE BUTYRYL-3 BUTYRIQUE : $C_8H_{14}O_3$. — On fait bouillir 28 g. d'α-méthyl α-butyrylsuccinate d'éthyle avec 55 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dissous dans 55 cm³ d'eau ; au bout de 2 heures on distille l'alcool éthylique libéré et maintient pendant 2 heures encore une légère distillation ; on chasse alors la moitié de la liqueur sous 200 mm., récupère un peu de produit entraîné, extrait à l'éther, lave trois fois à l'eau, sèche et distille ; au bout de deux tours de distillation on obtient 7 g. d'acide β-butyrylbutyrique. $E_{0,67}$ 106°5-107° ; $n_D^{17,5}$ 1,4432 ; $d_4^{17,5}$ 1,0324 ; R. M. : tr. 40,60, calc. 40,69.

Dosage d'acidité : cet acide est traité par un léger excès de soude en milieu alcoolique, la soude résiduelle est titrée en présence d'hélianthine et la différence avec un témoin donne COOH o/o : tr. 27,6, calc. 28,47.

γ-PROPYL β-MÉTHYLBUTYROLACTONE : $C_8H_{14}O_2$. — Le sel de sodium de 6,4 g. d'acide β-butyrylbutyrique dissous dans 12 cm³ d'alcool est formé par neutralisation de l'acide au moyen de soude 10N, on ajoute 2/10 de centimètre cube de soude suivant la technique de M. Delépine et A. Horeau (19) et hydrogène en présence de nickel de Raney ; l'hydrogénation s'arrête rapidement par suite de la formation

du sel de sodium de l'acide alcool qui précipite sous forme d'une poudre blanche et enrobe le catalyseur, on dissout ce précipité par addition de quelques centimètres cubes d'eau et poursuit l'opération ; on acidifie finalement par l'acide sulfurique, il se forme un produit demi-solide qui est sans doute l'acide alcool, un léger chauffage le transforme en huile, on chasse l'alcool et extrait à l'éther ; par distillation on obtient 3,6 g. de γ-propyl β-méthylbutyrolactone : $E_{10,5}$ 111°5-113° ; n_D^{13} 1,4439 : d_4^{13} 0,978 ; R. M. : tr. 38,56, calc. 38,60.

Cette lactone est bien identique au produit d'oxydation ménagée du méthyl-3 heptanediol-1-4, elle fournit en particulier un hydrazide fondant à 77°-77°3 au tube capillaire, point de fusion inchangé en mélange avec l'hydrazide de la lactone précédemment obtenue.

CHAPITRE IV

DÉSHYDRATATION DES α'-HYDROXY α-PROPÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNES

Déshydratation
de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A.

a) Par action de la chaleur. — Par chauffage de 10 g. de cet α-hydroxytétrahydrofuranne entre 170° et 220° et sous 100 mm. on n'obtient pas plus de 1,5 g. de produit volatil, fortement teinté en jaune et distillant E_{14} 60°-62°, dont j'étudierai plus loin les propriétés ; il reste dans le ballon un abondant résidu brun.

b) Par action de l'acide oxalique. — 10 g. de cet α-hydroxytétrahydrofuranne sont dissous dans 17 cm³ d'éther, on chauffe au bain-marie, sous réfrigérant à reflux, avec une solution de 4 g. d'acide oxalique dans 21 cm³ d'eau ; après 3,30 h. d'ébullition la solution éthérée est décantée et l'on distille sans laver ni sécher ; on obtient : 5 g. E_{40} 60°-70° et 1 g. du produit E_{14} 60°-62°.

c) Par action du sulfate de cuivre. — On chauffe durant 3 heures 10 g. d'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A avec 2 g. de sulfate de cuivre anhydre et 25 cm³ d'éther ; par distillation on obtient 4 g. de produit volatil distillant surtout E_{14} 59°-62°.

d) Par chauffage de l'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A. — On chauffe, au bain de paraffine entre 160° et 200° et sous 100 mm. 18 g. d'acétine, les produits volatils sont recueillis sur une solution concentrée de carbonate de sodium, après extraction éthérée et lavage du produit obtenu on distille 8,4 g. de corps incolore E_{40} 59°-60°. Rdt 70 o/o.

Déshydratation de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B. — Cet alcool se déshydrate bien plus facilement que son stéréoisomère forme A.

a) Par action de la chaleur. — Par chauffage de 8 g. de cet alcool à 160°-170° sous 50 mm. on obtient 4 g. de produit légèrement jaune E_{14} 59°-62°.

b) Par action de l'acide oxalique. — 14,5 g. d'alcool E_{10} 108°-109°, dissous dans 28 cm³ d'éther anhydre, sont additionnés d'une solution de 5,5 g. d'acide oxalique dans 28 cm³ d'eau ; après avoir maintenu le mélange à 60° durant 3 heures on décante, extrait à l'éther la partie aqueuse et distille les solutions éthérées ; on obtient ainsi 1,2 g. E_{40} 50°-60° et 5 g. E_{14} 60°-70°.

c) Par action du sulfate de cuivre. — On maintient 4 heures à douce ébullition à reflux une solution de 8 g. de produit dans 40 cm³ d'éther additionné de 3,5 g. de sulfate de cuivre anhydre ; après filtration du sulfate de cuivre on distille 5 g. E_{14} 60°-62°.

d) Par chauffage de l'acétine. — Le chauffage à 160°-180° et sous un vide de 100 mm. de l'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B donne facilement le carbure E_{40} 59°-60°, le rendement est de 75 à 80 o/o à condition de neutraliser l'acide acétique à mesure qu'il distille.

α-propényl β-méthyl α-β dihydrofuranne : $C_8H_{12}O$. — C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable rappelant celle de la lavande ; il distille pour une petite fraction E_{40} 57°2, la presque totalité passe E_{40} 58°5-59°. On l'obtient par déshydratation oxalique de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A, ou mieux par chauffage des acétines des formes A ou B de cet alcool. $n_D^{15,5}$ 1,4536 ; $d_4^{15,5}$ 0,8867 ; $\gamma^{15,5}$ 26,95 ; R. M. : tr. 37,9, calc. 37,65 ; P. M. : tr. 318,5, calc. 308,6 + λ, d'où une valeur égale à 10 pour l'incrément de cycle.

Analyse. — C o/o : tr. 76,8, calc. 77,4 ; H o/o : tr. 9,76, calc. 9,52.

Indice de brome : une molécule de ce carbure diéthylénique ne fixe, à 0° et en solution chloroformique, que deux atomes de brome.

Réaction sur l'hydroxylamine. — Il donne très difficilement une coloration violette avec le réactif de Schiff et réagit lentement sur l'hydroxylamine ; en milieu N/40 en carbure et hydroxylamine, la réac-

tion n'est perceptible qu'après environ 20 minutes de contact, la demi-réaction n'est atteinte qu'en 7 heures.

Addition d'acide acétique. — 8,5 g. d'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne sont additionnés de 6,5 g. (excès 50 o/o) d'acide acétique cristallisable, le mélange est porté 10 minutes à 95°-100° puis distillé, on récupère 2,1 cm³ d'acide acétique puis on distille 11 g. d'acétine (rendement théorique) E_{12} 108°-111°, après une seconde distillation elle passe E_{12} 109°5-111°; c'est l'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A que l'on obtient par ce procédé, comme le confirment l'examen du spectre Raman et des constantes physiques : n_D^{15} 1,4521 ; d_4^{15} 1,006. CH_3CO o/o : tr. 24,15, calc. 23,3.

L'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne pouvant être obtenu à partir de l'acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B, ce carbure constitue donc, comme je l'ai indiqué page 307, l'intermédiaire dans le passage de la forme B à la forme A de l'alcool tétrahydrofurannique.

α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne : $C_8H_{14}O$. — J'ai hydrogéné en présence de 7 g. de nickel de Raney, dont l'activité avait été très réduite par action de H_2S, 5,4 g. d'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne dissous dans 7 cm³ d'alcool absolu. H_2 à fixer pour saturer une double liaison : 960 cm³, fixé : 1 000 cm³ en 30,30 h. à 13°5 et sous légère surpression d'hydrogène ; après les traitements habituels on obtient 4,5 g. d'α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne dont le spectre Raman ne présente qu'une seule raie de fréquence éthylénique à 1 669 cm^{-1} ; E_{40} 68°5-70° ; n_D^{14} 1,4428 ; d_4^{14} 0,871 ; γ^{14} 27,83 ; R. M. : tr. 38,34, calc. 38,12 ; P. M. : tr. 332, calc. 320,5 + λ, l'incrément de cycle est donc ici trouvé égal à 11,7.

Ce liquide très mobile ne présente aucune action sur l'hydroxylamine après un contact de 24 heures, pourtant il fixe rapidement l'oxygène de l'air.

Analyse. — C o/o : tr. 75,5, calc. 76,1 ; H o/o : tr. 11,11, cal. 10,93.

α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne : $C_8H_{16}O$. — 5,3 g. d'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne sont dissous dans 5 cm³ d'alcool, on hydrogène en présence de 7,5 g. de nickel de Raney présentant une activité catalytique diminuée de moitié ; sous légère surpression d'hydrogène et à 14° l'hydrogénation est très rapide, elle est pratiquement terminée en 2 heures.

Après avoir chassé l'alcool on obtient au deuxième tour de distillation 4,5 g. E_{40} 63,5-65 ; $n_D^{13,5}$ 1,4279 ; $d_4^{13,5}$ 0,852 ; $\gamma^{13,5}$ 26,70 dynes/cm. ; R. M. : tr. 38,64, calc. 38,69 ; P. M. : tr. 341, calc. 332 + λ, valeur de l'incrément de cycle : 9.

C'est un liquide mobile, incolore, stable vis-à-vis de la chaleur, ne fixant pas l'oxygène de l'air et sans aucune action sur l'hydroxylamine.

Analyse. — C o/o : tr. 74.8, calc. 75 ; H o/o : tr. 12,77, calc. 12,5.

α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne : $C_8H_{14}O$. — Je l'ai obtenu facilement par chauffage des acétines des deux formes de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne.

10 g. de l'alcool sont acétylés à froid par une solution de 13 g. d'anhydride acétique dans 13 g. de pyridine, au bout de quelques heures on chasse les produits volatils et le résidu est chauffé au bain de paraffine à 170°-175° sous 150 mm., on recueille le distillat sur une solution concentrée de carbonate de sodium, extrait à l'éther, lave et distille ; on obtient 6,2 cm³ d'α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne et on récupère 2,5 cm³ d'un mélange d'acétine et d'alcool furannique : E_{12} 96°-106°.

L'oxycarbure présente les constantes : E_{40} 53°-53°5 ; $n_D^{16,5}$ 1,4300 ; $d_4^{16,5}$ 0,8555 ; $\gamma^{16,5}$ 25,88 dynes/cm., d'où R. M. : tr. 38,05, calc. 38,12 ; P. M. : tr. 327,6, calc. 320,3 + λ, ce qui donne λ = 7,3. La fréquence Raman 1620 cm⁻¹ le différencie nettement de l'α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne. C'est un produit incolore, sans action sur l'hydroxylamine, mais fixant facilement l'acide acétique.

Analyse. — C o/o : tr. 75,6, calc. 76,1 ; H o/o : tr. et calc. 11,11.

Fixation d'acide acétique. — 3,5 g. d'oxycarbure et 3,8 g. d'acide acétique (2,5 mol.) sont chauffés 10 minutes à 110° ; après avoir chassé les produits volatils sous 100 mm. on distille 4 g. d'acétine (rendement 85 o/o) pure dès le premier tour de distillation, elle est identique au dérivé acétylé de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A' ; E_{13} 105°-105°5 ; n_D^{17} 1,4360 ; d_4^{17} 0,979 ; il reste dans le ballon un peu de résine. L'α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne peut donc servir d'intermédiaire dans le passage de la forme B' à la forme A' de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne.

Hydrogénation. — 4,3 g. d'α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne, dissous dans 10 cm³ d'alcool, sont hydrogénés en présence de 9,5 g. de nickel Raney ; à 16° et sous légère surpression d'hydrogène ; l'hydrogénation est terminée en 46 minutes.

Le produit obtenu est bien l'α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne E_{40} 65° ; $n_D^{15,5}$ 1,4268 ; $d_4^{15,5}$ 0,8515.

Formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1 : $C_8H_{12}O$. — Il est très probable (p. 308) que le produit qui distille E_{14} 58°-63° est le formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1 ; on l'obtient par déshydratation oxalique de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne

forme B, ou bien par action de la chaleur, seule ou conjuguée avec celle du sulfate de cuivre, sur les formes A et B de cet alcool. Après deux rectifications soignées ce corps distille E_{14} 60°-62°, il présente alors les constantes suivantes : n_D^{18} 1,4715 ; d_4^{18} 0,919 ; γ^{18} 31,34 ; R. M. : tr. 37,75, calc. 36,48 + exaltation de doubles liaisons conjuguées ; P. M. : tr. 319,2, calc. 308,6 + λ, ce qui attribue la valeur 10,5 à l'incrément de cycle à 5 carbones.

Analyse. — C o/o : tr. 76,9, calc. 77,4 ; H o/o : tr. 9,76, calc. 9,52. Brome absorbé à 0° par molécule : 2 atomes.

Ce corps réagit très rapidement sur l'hydroxylamine ; à 18° et en solution N/40 la demi-réaction est obtenue en 1 minute, en milieu N/10 la réaction est pratiquement totale en 5 minutes.

Semicarbazone : $C_9H_{15}ON_3$. — A une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide on ajoute la quantité théorique de carbonate de sodium, puis on additionne à cette solution un peu moins de la quantité théorique du corps, après une agitation énergique la semicarbazone précipite sans difficulté. La purification en est plus délicate ; par cristallisations successives dans l'alcool, le benzène, la ligroïne, on obtient une première fraction F. 202° et une deuxième fraction F. 189°-189°5 ; la recristallisation de la seconde fraction dans un solvant organique ne change guère son point de fusion, mais, après quatre recristallisations dans 1 500 fois son poids d'eau, cette seconde fraction donne, sans pertes sensibles, la semicarbazone F. 202°, il s'agissait donc de la semicarbazone F. 202° accompagnée d'un peu d'impureté.

Analyse. — C o/o : tr. 59,56, calc. 59,67 ; H o/o : tr. 8,38, calc. 8,29 ; N o/o : tr. 23,45, calc. 23,20.

Formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentane : $C_8H_{14}O$. — Il est difficile d'obtenir l'hydrogénation partielle du formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1 ; pourtant en fixant la quantité théorique d'hydrogène à l'aide d'un catalyseur peu actif, on obtient, à côté du corps initial et de l'alcool saturé, environ 60 o/o de formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentane : E_{12} 52°-53° ; $n_D^{12,5}$ 1,4410 ; $d_4^{12,5}$ 0,892 ; $\gamma^{12,5}$ 28,8 ; R. M. : tr. 37,30, calc. 36,96 ; P. M. : tr. 327,2, calc. 320 + λ. C o/o : tr. 75,3, calc. 76,1 ; H o/o : tr. 11,19, calc. 11.11.

Par action sur l'hydroxylamine, à 18° et en solution N/40 en chacun des réactants, la demi-réaction est obtenue en 20 minutes.

Semicarbazone : $C_9H_{17}ON_3$. — Elle s'obtient sans aucune difficulté ; comme elle est très soluble dans les solvants organiques, on la purifie par extractions à l'eau chaude suivies de cristallisations. Après une

dizaine de tours d'extractions on sépare à peu près quantitativement deux constituants ; le premier, F. 121°-121°2 (bloc), ne constitue que 15 o/o environ du mélange brut, il est assez soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau tiède ; le second, F. 152°2-152°5 (bloc), est beaucoup plus abondant, il constitue au moins 65 o/o du mélange initial, est aussi soluble dans l'eau tiède que dans l'eau chaude mais est insoluble dans l'eau froide.

Analyse. — N o/o : tr. 22,90, calc. 22,95.

Méthylol-1 diméthyl-2-5 cyclopentane : $C_8H_{16}O$. — L'hydrogénation du formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1 conduit très aisément à l'alcool saturé. E_{12} 85°-86°5 ; n_D^{14} 1,4603 ; d_4^{14} 0,911 ; γ^{14} 32,4 dynes/cm. ; R. M. : tr. 38,50, calc. 38,47 ; P. M. : tr. 336, calc. 325 + λ. C o/o : tr. 74,7, calc. 75 ; H o/o : tr. 12,69, calc. 12,50. C'est un liquide, incolore, assez mobile, pratiquement insoluble dans l'eau.

Phényluréthanne : $C_{15}H_{21}O_2N$. — Elle s'obtient sans aucune difficulté ; c'est un corps blanc, très soluble dans les alcools aliphatiques et le sulfure de carbone, assez soluble dans les carbures aromatiques et le tétrachlorure de carbone, peu soluble dans l'éther de pétrole léger. Après deux cristallisations dans le tétrachlorure de carbone ou un mélange de xylènes elle fond à 93°1-93°3 (capillaire). N o/o : tr. 5,55, calc. 5,66.

CHAPITRE V

RÉDUCTION CONDENSATRICE D'UN MÉLANGE D'ALDÉHYDE CROTONIQUE ET D'ALDÉHYDE BENZOIQUE IDENTIFICATION DE L'α-HYDROXY α'-PHÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE

Préparation de l'α hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne : $C_{11}H_{14}O_2$. — La réduction d'un mélange d'aldéhyde crotonique et d'aldéhyde benzoïque fournit l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. J'ai trouvé qu'il y avait avantage à employer un excès d'aldéhyde crotonique pour éviter qu'il ne se forme une trop grande proportion d'hydrobenzoïne et d'isohydrobenzoïne, la présence d'une trop grande quantité de ces deux corps oblige en effet à élever la température du bain au cours de la première distillation, ce qui

n'est pas sans diminuer le rendement en alcools tétrahydrofurannniques.

L'opération suivante a été conduite entre — 2° et + 2° ; pour 120 g. (1,13 mol.) d'aldéhyde benzoïque et 130 g. (1,9 mol.) d'aldéhyde crotonique dissous dans 600 cm³ d'acétone et 800 cm³ d'eau, j'ai utilisé 270 g. (4 5 mol.) d'acide acétique et 65 g. de magnésium. On chasse l'acétone sous vide partiel et extrait à l'ether ; on obtient finalement 7 cm³ d'aldéhyde benzoïque et d'alcool benzylique, 49 g. d'α-hydroxy-α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, 10 g. de dipropénylglycol, 60 g. d'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne $E_{0,6}$ 108°-114°, 19 g. de phénylpropénylglycol $E_{0,6}$ 119°-125° et 60 g. de résidus. Après 75 recristallisations des résidus dans l'alcool ou le toluène, j'en ai isolé de l'hydrobenzoïne F. 135°-135°5 et de l'isohydrobenzoïne F. 119°-120°, cette dernière ne se trouve qu'en petite quantité dans le mélange ; ces deux corps ont été identifiés par mesure de leur masse moléculaire (cryoscopie), par analyse, par les points de fusion de leurs dérivés acétylés, ainsi que par l'oxydation nitrique de leur mélange, opération qui ne fournit que du benzyle.

Par rectifications successives de la fraction $E_{0,6}$ 108°-114° on obtient l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne sous deux formes : une forme A, solide, qui recristallise bien de l'éther de pétrole, $E_{0,4}$ 105°, F. 53°-53°5 ; une forme B, liquide $E_{0,5}$ 106°5-108° ; n_D^{21} 1,5328 ; d_4^{21} 1,099, d'où R. M. : tr. 50,31, calc. 50,36. C o/o : tr. 73,6, calc. 74,1 ; H o/o : tr. 7,98, calc. 7,86.

La forme liquide est un produit visqueux, incolore, peu soluble dans l'eau.

Acétine de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A : $C_{13}H_{16}O_3$. — Cette acétine s'obtient sans difficulté par acétylation pyridinée de l'alcool tétrahydrofurannique forme A. $E_{0,65}$ 112° ; $n_D^{19,5}$ 1,5039 ; $d_4^{19,5}$ 1,094 ; R. M. : tr. 59,72, calc. 59,72. Taux d'acétylation CH_3CO o/o : tr. 20,7, calc. 20,9.

Acétine de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B : $C_{13}H_{16}O_3$. — Elle a été obtenue par acétylation de l'alcool tétrahydrofurannique correspondant. $E_{0,85}$ 116° ; n_D^{20} 1,5062 ; d_4^{20} 1,088. R. M. : tr. 60,02, calc. 59,72. CH_3CO o/o : tr. 20,5, calc. 20,9.

α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne : $C_{11}H_{12}O$. — La déshydratation par l'acide oxalique, le sulfate de cuivre, ou par l'action de la chaleur seule de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A ou B donne l'α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne, mais le moyen le plus commode pour préparer ce dihydrofuranne consiste à chauffer l'acétine de l'alcool tétrahydrofurannique vers 180° sous

40 mm. ; le rendement atteint aisément 65 à 70 o/o. C'est un corps incolore, mobile, d'odeur pénétrante ; il fixe à froid deux atomes de brome par molécule de carbure. E_{13} 99°-100° ; n_D^{18} 1,5234 ; d_4^{18} 1,0105. R. M. : tr. 48,39, calc. 48,37. C o/o : tr. 81,8, calc. 82,4 ; H o/o : tr. 7,7, calc. 7,5.

α-phényl β-méthyltétrahydrofuranne : $C_{11}H_{14}O$. — L'hydrogénation catalytique du carbure furannique précédent donne aisément le dérivé saturé. E_{12} 107°5-108°2 ; $n_D^{13,5}$ 1,5220 ; $d_4^{13,5}$ 1,0086. R. M. : tr. 48,97, calc. 48,84. C o/o : tr. 81,1, calc. 81,4 ; H o/o : tr. 8,67, calc. 8,64.

J'ai également obtenu ce corps en distillant lentement sous 100 mm. un mélange de : 6 g. de phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4, 14 g. d'eau, 7 g. d'acide sulfurique (*d* 1,84). On n'obtient guère que 2 g. de carbure : E_{14} 109°5-110°5 ; n_D^{19} 1,5220 ; d_4^{19} 1,004.

Phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4 : $C_{11}H_{16}O_2$. — C'est un corps transparent, de consistance presque pâteuse, mais que je n'ai pu encore cristalliser. On l'obtient facilement par hydrogénation à 50° sur nickel Raney de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne, forme A ou B (voir p. 311 pour les vitesses d'hydrogénations). Il distille $E_{0,5}$ 130°-131°. C o/o : tr. 72,77, calc. 73,33 ; H o/o : tr. 9,02, calc. 8,89.

Diphényluréthannes : $C_{25}H_{26}O_4N_2$. — 1,5 g. du glycol précédent donnent sous l'action de l'isocyanate de phényle : 2,35 g. d'une diphényluréthanne fondant à 148°2-148°5, 0,4 g. d'une autre diphényluréthanne qui fond à 105°-105°2, il reste 0,3 g. de mélange. La séparation de ces diphényluréthannes s'obtient facilement par cristallisations dans les xylènes puis dans la ligroïne. Le dosage d'azote a donné pour la première 6,80 o/o et pour la seconde 6,74 o/o pour 6,70 calculé.

Phénylpropyléthylèneglycol. — J'ai craint que la diphényluréthanne précédente qui fond à 105°-105°2 ne soit due à une impureté : le phénylpropyléthylèneglycol ; pour lever ce doute j'ai préparé les deux diphényluréthannes du phénylpropyléthylèneglycol. Ce glycol est un corps presque solide que j'ai obtenu par hydrogénation (voir p. 311) du phénylpropényléthylèneglycol, ce dernier avait été préparé par réduction d'un mélange d'aldéhydes crotonique et benzoïque au moyen du zinc et de l'acide acétique. Le phénylpropyléthylèneglycol obtenu distille $E_{0,4}$ 115°-116°, il donne en quantités sensiblement égales deux diphényluréthannes F. 182°3-182°5 et F. 118°-118°3 (bloc) ; ces deux stéréoisomères sont facilement séparés par cristallisations dans le benzène ou le toluène additionné de méthyléthylcétone.

Synthèse du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4.

Benzoylméthylacétate d'éthyle : $C_{12}H_{14}O_3$. — Je l'ai préparé par deux méthodes.

1re MÉTHODE. — C'est celle de J. B. Dorsch et S. M. Mc Elvain (35) ; elle consiste à condenser le benzoate d'éthyle et le propionitrile en présence d'éthylate de sodium, puis à former le chlorhydrate d'iminoéther par action d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, et enfin à hydrolyser par l'eau ce chlorhydrate d'iminoéther :

$$C_6H_5-COOC_2H_5 + CH_3-CH_2-CN \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5-CO-CH(CH_3)-CN$$
$$\xrightarrow[HCl]{C_2H_5OH} C_6H_5-CO-CH(CH_3)-C(OC_2H_5)=NH,HCL$$
$$\xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CO-CH\,CH_3)COOC_2H_5.$$

Cette méthode donne avec régularité un produit très pur, mais elle est un peu longue lorsque l'on doit préparer le propionitrile.

2e MÉTHODE. — Elle consiste à méthyler le benzoylacétate d'éthyle. Le plus intéressant des procédés de préparation du benzoylacétate d'éthyle est celui de Claisen (36) amélioré par R. L. Shriner et A. G. Schmidt (37) et repris par *Organic Syntheses* (38). On condense le chlorure de benzoyle avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, puis on fait agir une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium sur le benzoylacétylacétate d'éthyle, on obtient ainsi presque exclusivement le benzoylacétate d'éthyle ; ce corps n'est pas très stable à la distillation, même sous 0,4 mm., il y a intérêt à le distiller rapidement, puis à en méthyler le dérivé sodé par le bromure de méthyle. Le benzoylméthylacétate d'éthyle, beaucoup plus stable, est soigneusement rectifié. $E_{0,3}$ 102°-104° ; $n_D^{19,5}$ 1,5122 ; $d_4^{19,5}$ 1,0856 ; R. M. : tr. 56,93, calc. 55,68 (pour la forme cétonique) + exaltation due à la conjugaison du groupement C = O avec le noyau benzénique.

α-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle : $C_{16}H_{20}O_5$. — J'ai d'abord essayé de condenser le bromacétate d'éthyle avec le benzoylméthylacétate d'éthyle sodé, dans les conditions où j'ai fait réagir ce bromacétate d'éthyle avec le butyrylméthylacétate d'éthyle ; dans ce dernier cas j'avais obtenu principalement l'α-butyryl α-méthylsuccinate d'éthyle accompagné d'un peu d'une fraction volatile E_{14} 54°5-57°, cette fois il se forme très peu de benzoylméthylsuccinate d'éthyle, mais on isole surtout deux fractions : E_{14} 54°5-57° et E_{13} 92°5-93°5, cette dernière est du benzoate d'éthyle qui donne après saponification de l'acide benzoïque ; il y a eu scission de l'α-benzoyl α-méthylacétate d'éthyle sodé car la fraction E_{14} 54°5-57° semble être du lactate d'éthyle ; elle en

possède les constantes physiques : E_{14} 55°-56° ; n_D^{25} 1,4060 ; d_4^{25} 1,022, l'indice d'acidité potentielle : COO o/o : tr. 36,2, calc. 37,2, et la composition : C o/o : tr. 50,54, calc. 50,84 ; H o/o : tr. 8,60, calc. 8,47.

Il s'est pourtant formé de l'α-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle, mais le rendement ne dépasse pas 3 o/o ; j'ai donc été amené à rechercher des conditions expérimentales plus favorables. J'ai en particulier opéré la condensation à froid dans le benzène ou à chaud dans le toluène ; les rendements sont dans chaque cas de l'ordre de 50 o/o, mais la réaction est évidemment bien plus rapide à chaud.

15 g. de benzoylméthylacétate d'éthyle dissous dans 200 g. de toluène sont agités mécaniquement à l'ébullition avec la quantité théorique (1,67 g.) de sodium, au bout de 2 heures la presque totalité du sodium est digérée ; on refroidit dans la glace et ajoute 12,1 g. de bromacétate d'éthyle, on maintient la solution 1,30 h. dans la glace, puis 1,30 h. à la température ambiante et chauffe ensuite 2 heures à 50°. Après avoir refroidi à + 5° on ajoute 200 cm³ d'eau en agitant énergiquement, on lave la solution toluénique à l'eau, sèche et distille sous vide ; on récupère 2 g. de bromacétate d'éthyle et 6 g. de benzoylméthylacétate d'éthyle, puis on distille 6,5 g. d'α-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle. $E_{0,75}$ 153°-155° ; n_D^{24} 1,5052 ; d_4^{24} 1,112. C o/o : tr. 65,12, calc. 65,75 ; H o/o : tr. 6,93, calc. 6,84.

Acide β-benzoylbutyrique : $C_{11}H_{12}O_3$. — 17,5 g. d'α-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle sont portés à l'ébullition et agités mécaniquement avec 28 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dilués par 28 cm³ d'eau, au bout de 2 heures on chasse l'alcool libéré et maintient une légère distillation pendant encore 5 heures ; on extrait alors à l'éther, lave la solution éthérée et sèche. On distille enfin 10 g. d'acide β-benzoylbutyrique (rendement 85 o/o). $E_{0,55}$ 150°-152° ; $n_D^{20,5}$ 1,5143 ; $d_4^{20,5}$ 1,129 ; R. M. : tr. 51,22, calc. 50,95. COOH o/o : calc. 23,44, tr. 25,7.

γ-phényl β-méthylbutyrolactone : $C_{11}H_{12}O_2$. — 10 g. d'acide β-benzoylbutyrique sont neutralisés par de la soude 10N, dilués par 50 cm³ d'alcool à 80°, et hydrogénés à 70° sur nickel de Raney en présence d'un léger excès de soude suivant la technique de M. Delépine et A. Hereau (19) ; on chasse l'alcool puis acidifie par HCl étendu, on porte ensuite quelques minutes à l'ébullition pour lactoniser l'acide alcool ; après extraction éthérée et séchage on distille 6 g. de lactone. $E_{0,5}$ 128°-130° ; $n_D^{19,5}$ 1,5262 ; $d_4^{19,5}$ 1,111 ; R. M. tr. 48,70, calc. 48,85. C o/o : tr. 74,1, calc. 75,0 ; H o/o : tr. 6,85, calc. 6,76.

Phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4 : $C_{11}H_{16}O_2$. — 6 g. de γ-phényl β-méthylbutyrolactone sont hydrogénés par la technique de Semmler (23). On ajoute la lactone à 150 g. d'alcool, puis on agite mécaniquement et

introduit 15 g. de sodium aussi vite que le permet la vivacité de la réaction ; on décompose ensuite par l'eau, chasse l'alcool, sature la solution aqueuse de sulfate d'ammonium et extrait à l'éther, on distille après séchage ce qui fournit 0,5 g. $E_{0,5}$ 60°-90° et 1,2 g. de glycol $E_{0,6}$ 129°-132°. Une importante fraction de la lactone qui a échappé à l'hydrogénation est passée en solution aqueuse sous forme du sel de sodium de l'acide alcool.

Le phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4, ainsi péniblement préparé, m'a donné deux diphényluréthannes F. 105° et F. 147°5-148°, identiques à celles que l'on obtient à partir du glycol formé par hydrogénation de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne.

Troisième partie.

SPECTRES RAMAN

Pour me permettre de contrôler la pureté des corps isolés, et éventuellement pour obtenir des indications supplémentaires sur leur structure, j'en ai enregistré les spectres Raman, le plus souvent en lumière polarisée.

Dans l'examen des clichés décrits ci-après, on remarquera la grande analogie des spectres Raman des produits furanniques et de ceux des dérivés du cyclopentane ; dans les dihydrofurannes que j'ai examinés la fréquence Raman de la liaison éthylénique varie entre 1 610 et 1 623 cm^{-1}, elle correspond à la fréquence 1 615 cm^{-1} attribuée par L. Piaux (39) à la liaison éthylénique du cyclopentène.

L'examen des enregistrements microphotométriques des clichés Raman des corps furanniques attire immédiatement l'attention sur la présence dans la région 850-900 cm^{-1} d'une raie souvent forte, presque toujours double, quelquefois triple, elle correspond à la raie relevée vers 880-900 cm^{-1} dans les spectres Raman de dérivés du cyclopentène (40). Ce doublet est toujours assez polarisé comme il est prévu pour une fréquence de cycle (Kohlrausch, p. 156) ; je me suis particulièrement attaché à suivre les variations de sa fréquence dans les différents produits furanniques dont j'ai obtenu le spectre Raman.

On trouve ce doublet vers 860 cm^{-1} dans les clichés Raman des carbures tétrahydrofuranniques à chaînes latérales saturées, et vers 885 cm^{-1} pour les carbures dihydrofuranniques possédant les mêmes chaînes latérales saturées. Les spectres Raman des α-hydroxytétrahydrofurannes à chaînes latérales saturées présentent ce même doublet vers 890 cm^{-1},

cette fréquence est un peu abaissée, vers 880 cm^{-1}, dans les spectres de leurs acétines. L'introduction en α' d'une chaîne latérale éthylénique provoque un abaissement de la fréquence de ce doublet, abaissement qui est de l'ordre de 10 cm^{-1} pour les carbures tétrahydro et dihydrofuranniques et de 30 cm^{-1} pour les α-hydroxytétrahydrofurannes ; dans le cas des α-hydroxytétrahydrofurannes l'abaissement peut atteindre 50 cm^{-1} si le substituant en α' est le groupement phényle.

Dans les tableaux suivants le premier nombre indique la fréquence Raman, le second l'intensité de la raie cotée de 0 à 10, le troisième nombre est le facteur de dépolarisation. La fréquence du doublet caractéristique dont il vient d'être question est indiquée en caractères italiques, ainsi que la fréquence correspondante dans les dérivés du cyclopentane.

α-éthyltétrahydrofuranne. — 405 (7-0,1) ; 450 (bande 1-0) ; 768 (2-0) ; 780 (1-0) ; *841* (4-0,1) ; *868* (3-0,1) : 923 (TF.-0,1) ; 1 013 (2-0,7) ; 1 035 (4-0,2) ; 1 051 (2-0,3) ; 1 113 (1-6/7) ; 1 192 (1-6/7) ; 1 238 (1-0,7) ; 1 282 (1-6/7) ; 1 387 (1-0,7) ; 1 447 (10-6/7) ; 1 465 (5-6/7) ; 1 488 (2-6/7) ; 2 917 (af.) ; 2 940 (af.) ; 2 973 (a.f.).

α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne. — 265 (1,6-0) ; 325 (1,5-0,1) ; 420 (1,5-0,1) ; 552 (1,3-0) ; 790 à 825 (3,4-0) ; *877* (2,3-0,25) ; *897* (4,5-0,25) ; 914 (2,5-0,2) ; 930 (2,4-0,15) ; 990 (1,2-0,55) ; 1 039 (2-0,25) ; 1 115 (1,6-0,3) ; 1 150 (2-0,23) ; 1 197 (1,1-0,7) ; 1 224 (1,5-0,25) ; 1 295 (2,5-0,5) ; 1 359 (2,2-0,5) ; 1 432 (4,1-0,55) ; 1 455 (10-0,45) ; 1 484 (3-0,36).

α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne. — 194 (1,6-0,5) ; 264 (0,5-0,5) ; 371 (4,2-0,12) ; 420 (1,6-0,35) ; 534 (1,6-0,5) ; 576 (0,6-0,08) ; 774 (0,4-0) ; 801 (0,5 0) ; 810 (1,6-0) ; *864* (2,3-0,08) ; *897* (0,5-0,02) ; 913 (1-0,3) ; 935 (1-0,25) ; 968 (0,3-6/7) ; 993 (1-0,5) ; 1 040 (1-0,25) ; 1 095 (0,8-0,5) ; 1 119 (0,6-0,7) ; 1 146 (1-0,25) ; 1 194 (0,35-0,4) ; 1 215 (0,45-0,35) ; 1 243 (0,5-0,3) ; 1 295 (3-0,35) ; 1 352 (1-0,25) ; 1 377 (1,2-0,5) ; 1 451 (3,7-0,6) ; 1 483 (1-0,45) ; 1 670 (10-0,65) ; 2 779 (f.-très pol.) ; 2 866 (AF.-très pol.) ; 2 919 (bande AF.-très pol.).

α-phényl β-méthyltétrahydrofuranne. — 237 à 272 (0,5-6/7) ; 303 à 335 (0,3-0,7) ; 472 (0,3-6/7) ; 507 (0,4-0,7) ; 591 (0,3-6/7) ; 617 (1,4-0,5) ; 743 (0,8-0,4) ; *805* (2,1-0,1) ; *846* (1,3-0,4) ; 905 (3,1-0,2) ; 940 (3,3-0,15) ; 1 000 (10 0,6) ; 1026 (4,5-0,1) ; 1 070 (1-0,2) ; 1 095 (1,2-0,3) ; 1 155 (1,5 0,3) ; 1 173 (1,7-0,4) ; 1 210 (4,5-0,25) ; 1 275 (1,5-0,5) ; 1 291 (1,7-0,5) ; 1 351 (1,1-0,8) ; 1 407 (1-0,6) ; 1 453 (2,2-0,5) ; 1 482 (1,1-0,4) ; 1 507 (1-0,4) ; 1 602 (5,5-0,4).

α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne. — 263 (f.) ; 304 (f.) ; 348 (tf.) ; 392 (f.) ; 549 (af.) ; 807 (af.) ; *888* (AF.) : *903* (AF.) ; 1 009 (af.) ; 1 040 (af.) ; 1 074 (f.) ; 1 101 (tf.) ; 1 148 (F.) ; 1 308 (AF.) ; 1 368 (af.) ; 1 436 (af.) ; 1 459 (F.) ; 1 620 (TF.) ; 2 902 à 2 940 (bande af.) ; 2 964 (af.) ; 3 106 (tf.).

α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne. — 203 (0,4-0,7) ; 259 (0,8-0,6) ; 314 (0,35-6/7) ; 341 (0,5-0,6) ; 357 (0,4-0,7) ; 514 (0,3-0,2) ; 538 (0,6-0,1) ; 623 (1,1-6/7) ; 747 (0,8-0) ; 800 (0,7-0,3) ; 817 (0,5-0,4) ; 836 (0,8-0,4) ; *874* (0,4-0,4) ; *889* (0,35-0,7) ; 936 (0,3-0,4) ; 948 (0,4-0,6) ; 965 (0,35-0,7) ; 1 005 (10-0,15) ; 1 034 (1,4 0,6) ; 1 075 (0,6-0,2) ; 1 105 (0,35-0,4) ; 1 144 (1-0,4) ; 1 158 (0,7-0,6) ; 1 182 (0,65-0,4) ; 1 211 (1,4-0,15) ; 1 250 (0,35-0,2) ; 1 296 (0,6-0,1) ; 1 342 (0,3-0,4) ; 1 370 (0,4-0,2) ; 1 456 (0,5-0,1) ; 1 513 (0,3-6/7) ; 1 607 (3,3-0,15) ; 1 619 (3,4-0,5).

α-vinyl α-α'-dihydrofuranne. — 270 (5 0,6) ; 297 (3-0,3) ; 403 (6-0,5) ; 438 (3-0,7) ; 479 (6-0,6) ; 566 (1-0,5) ; 621 (1-0,4) ; 657 (1-0,8) ; 696 (2-0,8) ; 755 (2-0,7) ; 802 (4-0,7) ; *874* (8-0,6) ; *922* (6-0,8) ; 949 (6-0,6) ; 998 (2-0,7) ; 1 020 (5-0,8) ; 1 098 (9-6/7) ; 1 135 (2-6/7) ; 1 182 (4-6/7) ; 1 259 (4-6/7) ; 1 280 (8-6/7) ; 1 302 (8-6/7) ; 1 322 (3-6/7) ; 1 349 (3-6/7) ; 1 383 (2-0,6) ; 1 400 (3-6/7) ; 1 416 (4-0,7) ; 1 472 (9-6/7) ; 1 560 (2-0,4) ; 1 584 (2-0,6) ; 1 614 (10-6/7) ; 1 640 (10-6/7).

α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne. — 179 (3-6/7) ; 265 (2-6/7) ; 300 (2-6/7) ; 382 (7-0,3) ; 400 (4-0,4) ; 544 (6-0) ; 651 (1 6/7) ; 713 (1-0,3) ; 775 (1-0,5) ; 806 (3-0,3) ; 835 (2-0,4) ; *873* (6-0,5) ; *900* (4-0,4) ; 958 (4-0,4) ; 1 012 (3-0,4) ; 1 040 (2-0,5) ; 1 061 (5-0,4) ; 1 082 (4-0,4) ; 1 139 (10-0,6) ; 1 157 (5-0,7) ; 1 177 (3-0,5) ; 1 247 (3-0,5) ; 1 301 (10-0,5) ; 1 349 (4-0,6) ; 1 377 (4-6/7) ; 1 452 (7-6/7) ; 1 577 (2-0,1) ; 1 610 (TF.-Part. pol.) ; 1 669 (TF.-part. pol.).

α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme A'. — 372 (1-0,2) ; 402 (3-0,1) ; 417 (2-0,1) ; 443 (2-0,2) ; 769 (3-0,5) ; 783 (3-0,4) ; *844* (10-0,1) ; *908* (6-0,1) ; 947 (2-0,3) ; 879 (2-0,3) ; 1 006 (2-0,4) ; 1 020 (2-0,3) ; 1 042 (2-0,2) ; 1 130 (2-0,2) ; 1 198 (2-0,4) ; 1 277 (2-0,4) ; 1 337 (1-0,3) ; 1 360 (2-0,3) ; 1 384 (2-0,6) ; 1 440 (10-0,7) ; 1 460 (6-0,6).

α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A'. — 235 (tf.) ; 385 (f. dep) ; 488 (f.) ; 577 (tf.) ; 745 (tf.) ; 800 (tf.-pol.) ; 821 (AF.-T. pol.) ; *878* (af.-0,3) ; *903* (AF.-0,3) ; 936 (tf.-T. pol.) ; 985 (f.-6/7) ; 1 038 (af.-0,3) ; 1 112 (af.-dep.) ; 1 135 (af.-dep.) ; 1 161 (f.-dep.) ; 1 199 (tf.-dep.) ; 1 268 (f.-T. pol.) ; 1 302 (AF.-0,3) ; 1 358 (AF.-0,2) ; 1 379 (f.-dep.) ; 1 437 (F.-dep.) ; 1 460 (TF.-0,5).

α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B'. — 255 (bande, 1-6/7) ; 315 (bande, 1-6/7) ; 738 (2-0,1) ; 753 (2-0,1) ; 785 (3-0,7) ; 813 (10-0,2) ; *878* (5-0,2) ; *901* (5-0,2) ; 937 (3-0,3) ; 978 (2-0,2) ; 1 038 (5-0,3) ; 1 098 (5-0,6) ; 1 132 (5-0,3) ; 1 302 (6-0,2) ; 1 361 (3-0,4) ; 1 433 (10-0,4) ; 1 458 (TF.-0,5) ; 2 902 à 2 960 (af.-T. pol.).

α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. — 208 (0,2-0,3) ; 253 (0,9-0,3) ; 310 (0,4-0,5) ; 352 (0,35-0,4) ; 382 (0,35-0,4) ; 478 à 527 (0,4-0,2) ; 571 (0,4-0,1) ; 597 (0,5-0,2) ; 619 (1,6-0,7) ; 636 (0,45-0,4) ; 673 (0,4-0,1) ; 703 (0,4-0,1) ; 749 (0,9-0,2) ; 806 (2,2-0,1) ; *821* (2-0,15) ; *861* (1,2-0,2) ; 931 (0,8-0,3) ; 947 (1-0,2) ; 1 002 (10-0,1) ; 1 033 (2,6-0,1) ; 1 095 (0,6-0,4) ;

1 116 (0,6-0,4); 1 156 (1,3-0,4); 1 180 (1,6-0,3); 1 216 (5-0,1); 1 251 (0,4-0,1); 1 267 à 1 335 (1-0,4); 1 360 à 1 411 (1,2-0,3); 1 459 (1,2-0,05); 1 574 (0,7-0,5); 1 606 (TF.-peu pol.); 2 923 (F.-T. pol.); 2 979 (f.-T. pol.); 3 059 (AF.-T. pol.).

α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A. — 306 (1-0); 346 (2-0); 417 (1-0); 445 (1-0); *834* (3-0,2); *852* (10-0,1); 903 (4-0,2); 926 (2-0,6); 964 (1-6/7); 991 (2-0,5); 1 015 (1-0,4); 1 096 (tf.-0); 1 197 (1-0,6); 1 286 (4-0,4); 1 308 (1-0,3); 1 428 (2-0,3); 1 442 (2-0,7); 1 643 (TF.-0,1).

α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme B. — 347 (0,7-0,55); 423 (0,6 0,1); 446 (0,9-0,1); 592 à 678 (0,6-0); 775 (0,7-0,2); *850* (large, 2,3-0,1); 910 (1,7-0,2); 928 (1,2-0,3); 964 (0,6-0,4); 997 (1,5-0,4); 1 024 (1,2-0,4); 1 062 (0,6-0,1); 1 102 (0,6-0,1); 1 145 (0,3-0,2); 1 199 (0,9-0,3); 1 236 (0,5-0,3); 1 290 (10-0,1); 1 321 (1,6-0,3); 1 361 (0,8-0,2); 1 409 (1,6-0,2); 1 430 (4-0,15); 1 447 (2,4-0,3); 1 548 (0,25-0,2); 1 591 (0,6-0,7); 1 647 (TF.-T. pol.); 2 927 à 2 959 (F.-T. pol.); 2 988 (AF.-T. pol.); 3 015 (af.-T pol.).

α-hydroxy α'-propényl β'-methyltétrahydrofuranne forme A. — 200 (bande, 1-6/7); 355 (2-0,5); 380 (3-0,5); 407 (4-0,5); 615 (1-0); 778 (1-0,4); *834* (3 0,2); *866* (3-0,2); 938 (3-0,2); 978 (2-0,3); 995 (2-0,6); 1 045 (2-6/7); 1 102 (bande, 3-0,4); 1 154 (2-0,4); 1 198 (1-6/7); 1 250 (2-0,3); 1 303 (10-0,3); 1 348 (3-0,3); 1 383 (4-0,3); 1 455 (10-0,6); 1 677 (TF.-0,3).

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B. — 207 (bande, 3-0,8); 380 (2-0,5); 397 (5-0); 770 (2-0); 782 (3-6/7); *837* (8-0,2); *872* (5-0,3); 932 (4-0); 982 (bande, 3-6/7); 1 042 (3-0,8); 1 095 (bande, 3-0,3); 1 152 (3-0,1); 1 161 (3-0); 1 195 (2-0); 1 246 (3 0); 1 302 (10-0,5); 1 346 (3-0,8); 1 378 (5-0,8); 1 452 (10-0,7); 1 675 (TF.-0,25).

Acétine de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B'. — 180 (tf.-pol.); 310 (3,5 0); 620 (3,5-0,25); 725 (1,8-0,5); 753 (3,5-0,25); 778 (2,7-0); 807 (6-0,15); 836 (3,5-0,5); *873* (4,5-0,2); *896* (6-0,1); 938 (5,5-0,15); 950 (7-0,15); 990 (3,5-0,1); 1 013 (5,5-0,2); 1 040 (5,5-0,5); 1 102 (bande, 3,5-0,5); 1 140 (4,5-0,4); 1 170 (2,8-0,7); 1 234 (2,8-0,7); 1 300 (4,5-0,6); 1 354 (3,5-0,7); 1 381 (3,5-0,7); 1 433 (7-6/7); 1 455 (10-6/7); 1 739 (6,5-0,3).

Acétine de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. — 200 (0,2-0); 244 (0,75-0,5); 256 (0,7-0,5); 306 (0,6-0,4); 316 (0,5-0,5); 342 (0,25-0,6); 352 (0,25-0,7); 584 (0,20-0,5); 621 (1,7-0,7); 664 (0,35-0,6); 746 (0,7-0,15); 757 (0,6-0,3); 790 (0,65-0,1); *807* (1,3-0,15); *846* (0,75-0,4); 884 (0,31-0,75); 914 (0,7-0,3); 937 (1,2-0,2); 960 (0,5-0,2); 1 004 (10-0,1); 1 033 (2,7-0,2); 1 158 (0,6-6/7); 1 179 (0,7-6/7); 1 203 (1-0,3); 1 213 (1,8-0,2); 1 249 (0,25-0,3); 1 279 (0,5-0,5); 1 309 (0,7-0,5); 1 327 (0,35-6/7); 1 352 (0,3-6/7); 1 374 (0,5-0,7); 1 446 (0,4-6/7); 1 456 (0,7-6/7); 1 590 (0,5-6/7); 1 605 (3-0,7); 1 677 (1) (0,8-0,4); 1 738 (0,4-0,6).

---

(1) Déplacement de la raie 1 693 cm^{-1} du benzène ?

Acétine de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A. — 220 à 250 (bande, 0,8-0,1) ; 322 (1,5-0,3) ; 348 (2-0,3) ; 452 (1-0,1) ; 608 (1,1-0,5) ; 634 (1,6-0,4) ; 645 (1,5-0,5) ; 749 (1,5-0) ; *828* (2,3-0,17) ; *850* (1,5-0,17) ; 892 (2,3-0,17) ; 933 (1,2-0,5) ; 958 (4,2-0,13) ; 1 012 (1-0,5) ; 1 193 (1-0,5) ; 1 274 (3-0,15) ; 1 288 (10-0,12) ; 1 334 (3-0,32) ; 1 412 (2,7-0,25) ; 1 428 (8,8-0,21) ; 1 443 (F.-0,3) ; 1 642 (TF.-0,2 (?)) ; 1 736 (4,2-0,15).

Acétine de l'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme B. — 215 à 274 (bande, 1,3-0) ; 324 (1,8-0,1) ; 351 (2,5-0,35) ; 454 (1,3-0,3) ; 613 (1,4-0,25) ; 636 (1,8-0,2) ; 659 (0,7-0,25) ; 751 (1,3-0) ; *832* (2,3-0,23) ; *848* (2-0,18) ; 889 (1,8-0,2) ; 934 (1,3-0,55) ; 960 (3,7-0,2) ; 1 014 (1,3-0,55) ; 1 098 (0,4-6/7) ; 1 196 (0,7-6/7) ; 1 273 (1,8-0,4) ; 1 290 (4,5-0,36) ; 1 337 (1,8-0,4) ; 1 411 (1,3-0,4) ; 1 432 (2-0,55) ; 1 443 (1,6-6/7) ; 1 643 (10-0,1) ; 1 734 (1,1-0,33).

Acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A. — 210 (2,7-6/7) ; 288 (1,9-0,2) ; 312 (5,8-0,2) ; 370 (2,3-0,5) ; 407 (2,6-0,45) ; 530 (1,5-6/7) ; 595 (3,1-0,6) ; 640 (5,2-0,4) ; 760 (5,7-0,45) ; 774 (4,6-0,65) ; 815 (2,6-6/7) ; *828* (7,3-0,3) ; *868* (8,8-0,35) ; 902 (3,8-0,6) ; 931 (5,2-0,5) ; 958 (7,6-0,35) ; 988 (3,1-6/7) ; 1 015 (2,6-0,6) ; 1 033 (3,1-6/7) ; 1 078 (3,1-6/7) ; 1 096 (4,2-0,7) ; 1 150 (3,5-0,8) ; 1 186 (1,9-6/7) ; 1 238 (2,3-0,7) ; 1 260 (3,8-0,5) ; 1 300 (10-0,5) ; 1 348 (3,5-6/7) ; 1 380 (5,7-6/7) ; 1 451 (F.-dep.) ; 1 675 (TF.-assez pol.) ; 1 727 (7-0,4).

Acétine de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B. — 214 (0,65-6/7) ; 314 (1,8-0,22) ; 372 (0,5-0,6) ; 407 (0,5-0,6) ; 530 (0,33 0,25) ; 600 (0,65-0,6) ; 634 (0,75-0,5) ; 757 (1-0,4) ; 774 (1-0,6) ; *828* (1,7-0,3) ; *868* (1,4-0,6) ; 913 (1-0,5) ; 934 (1,3-0,6) ; 957 (1,4-6/7) ; 992 (1-6/7) ; 1 013 (0,8-6/7) ; 1 041 (1-6/7) ; 1 090 (1,1-0,7) ; 1 150 (0,8-0,6) ; 1 175 (0,8-0,6) ; 1 240 (1,1-0,7) ; 1 301 (4,6-0,6) ; 1 380 (3,8-6/7) ; 1 451 (5-6/7) ; 1 676 (10-0,5) ; 1 734 (3,3-0,3).

γ-propyl β-méthylbutyrolactone. — 258 bande tf. ; 298 tf. ; 316 tf. : 382 bande tf. ; 491 tf. ; 519 af. ; 603 tf. ; 632 tf. ; 665 f. ; 705 tf. ; 754 f. ; 808 af. ; 825 af. ; *880* f. ; *903* af., large ; 941 f. ; 978 af. ; 1 040 AF., large ; 1 094 af. ; 1 125 af. ; 1 166 tf. ; 1 181 tf. ; 1 215 f. ; 1 245 tf. ; 1 271 tf. ; 1 302 AF. ; 1 362 tf. ; 1 432 AF. ; 1 461 TF. ; 1 776 F. ; 2 904 à 2 941 bande af.-2972 f., large.

Méthylol-1 diméthyl-2-5 cyclopentane. — 331 (1-0,25) ; 408 (2-0,2) ; 518 (1,5-0) ; 760 (9-0) ; 779 (0,35-0) ; 822 (1,1-0) ; *879* (1,5-0,35) ; 955 (2-0,3) ; 982 (1,5-0,4) ; 1 018 (2,3-0,4) ; 1 053 (2-0,5) ; 1 073 (1,5-0,6) ; 1 113 (1,4-0,6) ; 1 146 (1,5-0,6) ; 1 197 (1,2-0,2) ; 1 247 (1,4-0,3) ; 1 276 (1,2-0,4) ; 1 305 (2-0,3) ; 1 346 (1,8-0,3) ; 1 377 (0,9-0,15) ; 1 453 (10-0,4) ; 2 868 (F.-T. pol.) ; 2 917 (af.-pol.) ; 2 957 (f.-pol.).

Formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentane. — 238 (1,2-0,75) ; 265 (0,9-0,3) ; 404 (1,35-0,7) ; 503 (3-0) ; 743 (2,7-0,2) ; 766 (4,5-0,13) ; 810 (2,1-0,2) ; *882* (2,4-0,6) ; 926 (0,8-0,6) ; 955 (1-0,5) ; 979 (1,5-0,5) ; 1 020 (0,7-0,4) ; 1 036 (1-0,3) ; 1 102 (1,5-0,3) ; 1 148 (1,9-0,28) ; 1 192 (1,3-0,2) ; 1 224 (1-0,2) ;

1 258 (1,2-0,3) ; 1 291 (1,85-0,25) ; 1 314 (1,85-0,35) ; 1 346 (2,1-0,15) ; 1 390 (1,9-0,1) ; 1 452 (10-0,45) ; 1 714 (6-0,2).

Formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1. — 178 (2-6/7) ; 226 (2-0,7) ; 249 (3-6/7) ; 288 (1-6/7) ; 442 (3-0) ; 560 (3-0,1) ; 766 (4-0) ; 780 (3-0) ; *893* (2-0,5) ; 910 (2-0,8) ; 980 (5-0,6) ; 1 013 (1-0,4) ; 1 050 (1-0,4) ; 1 082 (2-0,2) ; 1 102 (2-0,2) ; 1 141 (2-0,5) ; 1 162 (2-0,4) ; 1 198 (3-0,3) ; 1 239 (2-0,3) ; 1 267 (2-0,2) ; 1 280 (2-0,3) ; 1 352 (3-0,4) ; 1 383 (8-0,6) ; 1 433 (10-0,8) ; 1 455 (5-0,8) ; 1 610 (TF.-0,6) ; 1 678 (TF.-0,7).

Divinylglycol. — 325 (0,2-0,3) ; 380 (0,13-0,5) ; 457 (0,1-0) ; 505 (0,13-0) ; 848 (0,2-0,7) ; 952 (0,45-0,6) ; 994 (0,45-0,7) ; 1 037 (0,3-0,55) ; 1 140 (0,08-6/7) ; 1 240 (0,1-0,5) ; 1 293 (7-0,1) ; 1 420 (0,8-0,3) ; 1 430 (1-0,22) ; 1 642 (10-0,04).

Acétal (de l'acétone) du divinylglycol. — 340 (tf.) ; 819 (tf.) ; 934 (tf.) ; 965 (f.) ; 1 007 (tf.) ; 1 177 (af.) ; 1 226 (AF.) ; 1 260 (f.) ; 1 293 (af.) ; 1 330 (AF.) ; 1 419 (af.) ; 1 444 (AF.) ; 1 465 (f.) ; 1 653 (TF.) ; 2 946 (AF.) ; 2 992 (F.) ; 3 032 (af.) ; 3 103 (f.).

Dipropénylglycol. — 99 (1-0) ; 165 (1,4-0,6) ; 350 (2-0) ; 440 (2-0) ; 775 (1,8-0,3) ; 835 (1-0) ; 878 (1,4-0) ; 989 (2-0,3) ; 1 038 (3,4-0,6) ; 1 073 (1,6-0,4) ; 1 303 (8-0,4) ; 1 378 (4,6-0,6) ; 1 452 (6,2-0,7) ; 1 676 (10-0,4).

Hexanediol-1-4. — 153 (f.) ; 307 (tf.) ; 454 (tf.) ; 615 (tf.) ; 758 (tf.) ; 781 (f.) ; 828 (tf.) ; 882 (af.) ; 966 (af.) ; 1 030 (f.) ; 1 131 (AF.) ; 1 183 (tf.) ; 1 231 (tf.) ; 1 300 (F.) ; 1 430 à 1 479 (bande TF.) ; 2 912 (F.) ; 2 932 (F.) ; 2 969 (af.).

Méthyl-3 heptanediol-1-4. — 293 (f.) ; 317 (tf.) ; 419 (tf.) ; 774 à 803 (bande f.) ; 835 à 866 (bande f.) ; 902 (F.) ; 951 (af.) ; 977 à 1 019 (bande f.) ; 1 051 (AF.) ; 1 072 (af.) ; 1 119 à 1 160 (bande af.) ; 1 236 (large, f.) ; 1 304 (F.) ; 1 384 (tf.) ; 1 440 (F.) ; 1 463 (TF.) ; 2 905 (F.) ; 2 915 (AF.) ; 2 933 (af.) ; 2 969 (AF.).

CONCLUSION ET RÉSUMÉ

La réduction par le magnésium et l'acide acétique des aldéhydes α-éthyléniques, seuls ou en mélanges, permet d'obtenir avec de bons rendements des α-hydroxytétrahydrofurannes qui possèdent en α' une chaîne éthylénique ou aromatique ; j'ai dans chaque cas isolé deux stéréoisomères dénommés forme A et forme B, ils diffèrent par la position spatiale du groupement hydroxy et de la chaîne hydrocarbonée fixée sur le carbone α', ces formes A et B sont nettement différenciées par leurs propriétés physiques et physicochimiques.

Ces corps s'oxydent facilement au contact de l'oxygène de l'air et sont très sensibles à l'action des acides mais, après purification, ils se conservent bien en tube scellé. Une hydrogénation ménagée en présence de nickel de Raney permet d'obtenir les α-hydroxytétrahydrofurannes à chaînes latérales saturées correspondants ; grâce à la structure d'hémiacétal de ces composés on peut obtenir sans difficulté une hydrogénation plus poussée, dans ce cas on arrive à un glycol 1-4 souvent difficile à obtenir par une autre méthode.

La déshydratation d'un α-hydroxytétrahydrofuranne donne des produits différents suivant les agents employés, elle peut être anormale et dans ce cas on obtient un formaldéhyde-1 cyclopentène-1, ou normale et alors on isole un α-β-dihydrofuranne ; la structure de ce carbure dihydrofurannique résulte d'une part de ses propriétés physiques, d'autre part de son hydrogénation en un carbure tétrahydrofurannique que l'on obtient également par déshydratation sulfurique d'un γ-glycol.

Les α-β-dihydrofurannes, obtenus à partir des α-hydroxytétrahydrofurannes formes A ou B, fixent très facilement l'acide acétique en donnant les monoacétines des α-hydroxytétrahydrofurannes forme A, ils permettent donc de passer des isomères B de ces alcools furanniques aux isomères A.

La structure des α-hydroxytétrahydrofurannes résulte des considérations suivantes : la molécule de ces corps contient deux atomes d'oxygène qui ne donnent pas de raie Raman caractéristique du groupement $C=O$, ils ne fournissent que des monoacétines et les déshydratants ne leur enlèvent qu'une molécule d'eau, par conséquent un seul des deux atomes d'oxygène est engagé dans une fonction alcool, le second, compte tenu du mode de préparation employé, ne peut donc appartenir qu'à une fonction époxy ; l'hydrogénation facile de ces corps en glycols indique qu'il s'agit d'hémiacétals, la structure des glycols obtenus permet d'affirmer que la fonction époxy est en 1-4 et de déterminer la position des substituants.

J'ai été conduit à admettre qu'à l'état pur ou en solution alcoolique ces corps n'existent que sous la forme hétérocyclique, par contre en solution aqueuse ils donnent lentement les réactions des aldéhydes, la mesure des vitesses de réaction sur l'hydroxylamine fait penser que dans ce cas il existe un équilibre entre la forme ouverte : γ-hydroxyaldéhyde, et la forme hétérocyclique : hémiacétal.

Les spectres Raman des dérivés furanniques étudiés présentent tous une raie généralement double dans la région 850-900 cm^{-1}, elle correspond à la fréquence 880-900 cm^{-1} que L. Piaux attribue à une fréquence de cycle des cyclopentènes. La fréquence 1 610 à 1 623 cm^{-1} de la liaison éthylénique nucléaire des α-β-dihydrofurannes renforce le rapprochement entre ces deux cycles possédant 5 atomes.

Travail effectué au Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lille.

BIBLIOGRAPHIE

1. Griner. — *Ann. Chim.* [6], **26** (1892), 369.
2. Charon. — *Ann. Chim.* [7], **17** (1899), 266.
3. J. Wiemann. — *Ann. Chim.* [11], **5** (1936), 271.
4. Ch. Glacet et J. Wiemann. — *C. R.*, **206** (1938), 1736.
5. J. Wiemann. — *Ann. Chim.* [11], **5** (1936), 274.
6. Helferich et M. Gehrke. — *Ber.*, **54** (1921), 2644 ; Helferich et Köster. — *Ber.*, **56** (1923), 2088.
7. J. Wiemann. — *C. R.*, **222** (1946), 143.
8. J. Wiemann. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **6** (1939), 1125.
9. A. J. van Pelt Jr et J. P. Wibaut. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **57** (1938), 1055 ; **60** (1941), 55.
10. L. Brunel. — *Ann. Chim.* [8], **6** (1905), 215.
11. Van Romburg, van der Burg. — *Zent.*, **1** (1923), 1086.
12. Helferich. — *Ber.*, **52** (1919), 1811.
13. Wolgemuth. — *Ann. Chim.* [9], **2** (1914), 422.
14. A. Müller et Wachs. — *Monatsh.*, **53** (1929), 122.
15. R. Paul. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **6** (1939), 1170.
16. Wolgemuth. — *Ann. Chim.* [8], **2** (1914), 409.
17. Lipp. — *Ber.*, **22** (1889), 1197.
18. Wahl. — *Ann. Chim.* [8], **23** (1911), 546 à 551.
19. M. Delépine et A. Horeau. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1937), 31.
20. Urion. — *Ann. Chim.* [11], **1** (1934), 68.
21. L. Piaux — *Ann. Chim.* [11], **4** (1935), 176.
22. J. Wiemann. — *Ann. Chim.* [11], **5** (1936), 296.
23. Semmler. — *Ber.*, **39** (1906), 2852.
24. S. S. Bhatnagar et Balwant Singh. — *J. Chim. Phys.*, **25** (1928), 27.
25. J. Dœuvre. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), 202.
26. R. Paul. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 2333.
27. Wolgemuth. — *Ann. Chim.* [9], **2** (1914), 428.
28. R. Delaby. — *Ann. Chim.* [9], **19** (1923), 278 et 287.
29. Bouis. — *Ann. Chim.* [10], **9** (1928), 410 à 414 et 421.
29 *bis*. Ch. Prévost. — *Ann. Chim.* [10], **10** (1928), 124 à 126.
30. R. Lespieau. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47-48** (1930), 847.
31. Blaise et A. Luttringer. — *C. R.*, **140** (1905), 790.
32. William G. Young, Leo Levanas et Zene Jasaïtis. — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 2275.
33. Howard J. Lucas et William G. Young. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2536.
34. Blaise. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **23** (1900), 920.
35. J. B. Dorsch et S. M. Mc Elvain. — *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 2960.
36. Claisen. — *Annalen Chem.*, **291** (1896), 71.
37. R. L. Shriner et A. G. Schmidt. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 3636.
38. *Organic Syntheses*, **18** (1938), 33.
39. L. Piaux. — *Ann. Chim.* [11], **4** (1935), 178.
40. L. Piaux. — *Ann. Chim.* [11], **4** (1935), 170 à 179.

RECHERCHES SUR LE SULFURE DE MAGNÉSIUM

Par Kjell NIELSEN

INTRODUCTION

Les sulfures métalliques sont communs en raison de leur qualité de minerais et de leur intervention dans la méthode traditionnelle de détermination et séparation des cations. Tous les chimistes les connaissent et les ont manipulés.

Cependant, les données que leur consacrent les traités de chimie sont réduites à peu de chose. Cela tient surtout à la difficulté pour les obtenir cristallisés et purs. De plus, certains sont des plus fragiles, les uns étant détruits par l'eau et les autres facilement pyrolysés avec formation de produits variés.

Les acquisitions récentes de Charlot (34) dans les domaines de stabilité et de précipitation des sulfures dans l'échelle des *p*H montrent bien l'état encore précaire de la connaissance de ces corps usuels.

L'un des sulfures les plus mal connus est le sulfure de magnésium. Nous avions en vue une étude des principales propriétés de ce corps en raison de son intérêt pour une extraction éventuelle du métal à partir du sulfate. On peut en effet envisager une réduction complète du sulfate de magnésium en passant par le sulfure. Mais l'opération est passible de réactions parasites par intervention de ses produits. Ce serait le cas vraisemblablement en utilisant le charbon comme réducteur du sulfate, avec le gaz carbonique formé. D'où l'importance que nous donnons à préciser et développer les propriétés du sulfure de magnésium.

Les difficultés particulières rencontrées pour obtenir le sulfure de magnésium très pur nous ont attardé.

Ce travail était en cours à Strasbourg au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie quand la guerre est survenue en 1939. Les événements nous ont empêché de remplir notre programme. Diverses études commencées, puis abandonnées du fait de la guerre, n'ont pu être reprises depuis.

Notre mémoire est limité à trois parties :

— Préparation du sulfure de magnésium pur.
— Oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique.
— Réduction du sulfure de magnésium.

Généralités.

Pompe a mercure du type Töpler

Les différents systèmes proposés pour réaliser une pompe à mercure du type Töpler à fonctionnement régulier ont été examinés par Hackspill et Schwartz (1) qui ont réalisé simplement un modèle automatique. Les mêmes auteurs ont fait une étude détaillée de cette pompe de manière à déterminer les meilleures conditions de marche.

Nous avons utilisé les indications précises de cette étude pour choisir les données essentielles de la réalisation.

Comme il faut recueillir les gaz sur du mercure, nous avons préféré souder le capillaire d'évacuation des gaz sur l'extrémité inférieure d'un cylindre collecteur gradué (volume 275 cm^3) (fig. 1). Ce collecteur porte, au même niveau, un robinet à 2 voies qui le relie à un dispositif assurant le jeu alterné de la pression atmosphérique aux deux niveaux de marche (N_1 pendant la première période dans le réservoir à mercure B, et N_2 pendant la seconde dans le relais *r* d'alimentation du réservoir B).

Ce même dispositif assure aussi l'écoulement automatique par le trop-plein dans le relais *r* du mercure expulsé du cylindre collecteur, et le système de vase clos est avantageux pour la sécurité des manipulations liées à l'analyse des gaz recueillis.

D'autre part, le tube *t* de remontée du mercure dans le réservoir B est recourbé à sa partie inférieure et l'extrémité est évasée. Il en résulte une coupure brutale de la communication avec l'atmosphère par le mercure descendant de l'ampoule de pompe. C'est là un gros avantage pour un bon fonctionnement automatique de la pompe. En effet, avec un tube de remontée droit, le mercure y est fréquemment entraîné par l'aspiration sans fermeture effective ; une circulation sans effet de mercure s'établit dans le circuit : tube de remontée-réservoir de mercure-ampoule de pompe-capillaire de descente et l'évacuation des gaz cesse.

La pompe ne fonctionne bien qu'avec du mercure très sec. Avec une trace d'humidité dans l'ampoule A, on aura une série d'évaporations et condensations d'eau suivant la marche de la pompe et l'évacuation des gaz s'arrête.

Nous chassons l'eau en chauffant l'ampoule A et le capillaire C

par un courant de 1,6 ampère dans un fil de résistance (0,6 mm.) enroulé directement sur l'appareil et isolé par du papier d'amiante.

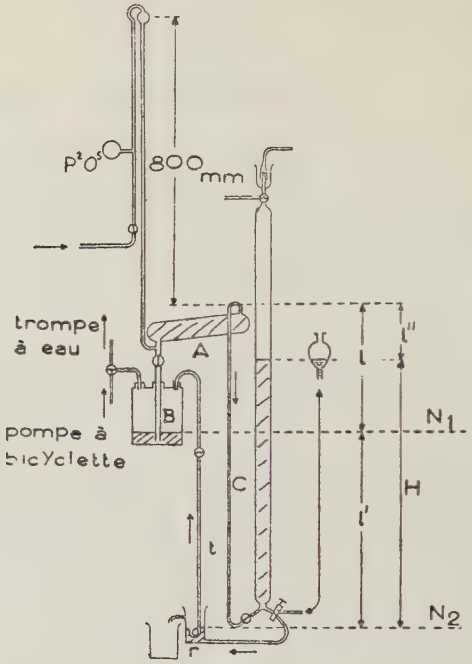


Fig. 1.

Un fonctionnement régulier de la pompe nécessite des robinets à voie inclinée qui tiennent bien le vide.

Notre pompe a les caractéristiques suivantes :

Volume de l'ampoule de pompe. . . .	$V = 250$ cm³
Dénivellation entre N_1 et N_2	$l_1 = 595$ mm.
Colonne vide du capillaire à la limite. .	$l_2 = 180$ mm.
Diamètre du capillaire	$d = 3$ mm.

La pression au-dessous de laquelle la marche s'établit automatiquement est :

$$p_0 = 6{,}9 \text{ mm. de Hg.}$$

Elle se déduit de la formule :

$$p_0 = \frac{(l_1 - l_2)\pi r^2 . l_1}{V}$$

(Hackspill et Schwartz) (1). Ces auteurs ont étudié l'influence des différents facteurs sur la pression d'amorçage.

Préparation de mercure pur

La pompe Töpler exige pour un bon fonctionnement du mercure très pur et bien sec, nous avons adopté l'excellente méthode de purification utilisée déjà par Hackspill et Sigot (2) : distillation dans un vide élevé. L'humidité est retenue par du pentoxyde de phosphore.

Le mercure est chauffé électriquement dans une chambre barométrique en pyrex et sa vapeur est condensée par un réfrigérant à eau dans une cheminée qui la surmonte (fig. 2). L'appareil perfectionné

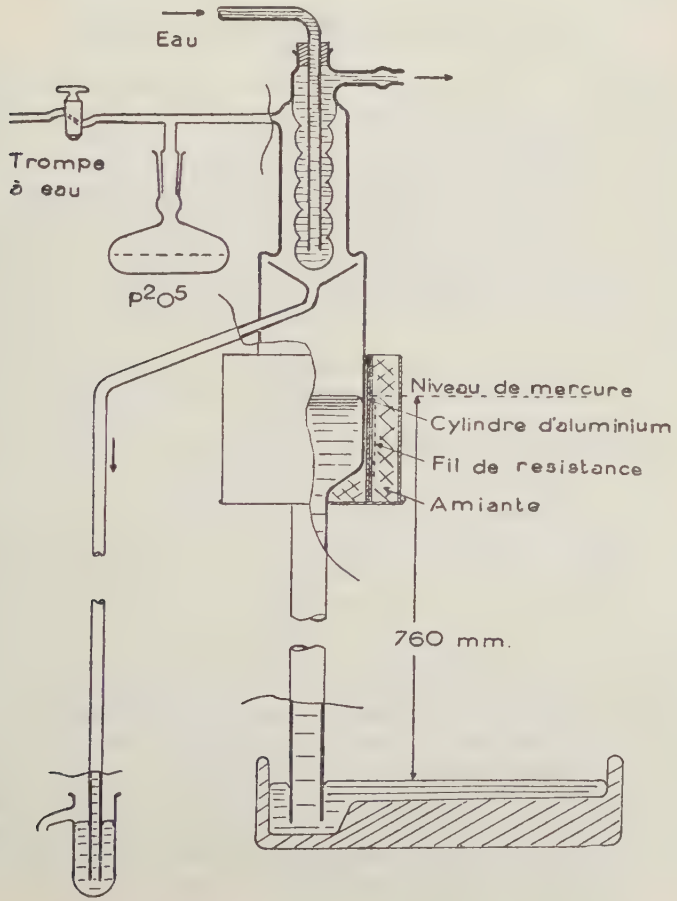


Fig. 2.

utilisé par ces auteurs comporte deux sécurités qui évitent respectivement une rentrée d'air par la cuve d'alimentation du mercure et une surchauffe qui entraînerait l'affaissement de la chambre en cas de baisse anormale de la pression extérieure (coupure automatique du courant de chauffe).

En interposant entre le four et la chambre barométrique une paroi cylindrique d'aluminium de 3 mm. d'épaisseur la surchauffe est de même évitée et le régime de température est régularisé.

Il est d'autre part commode de faire plonger le tube barométrique dans un système assurant une chute brusque du niveau liquide pour une variation minime du volume. Une cuvette de laboratoire pour recueillir les gaz convient parfaitement pour cet usage.

Repère des températures

Nous nous sommes servi d'un couple platine-platinerhodium logé dans des tubes capillaires, les contacts froids maintenus à 0° dans un vase de Dewar.

Le galvanomètre est du type Deprez-d'Arsonval AOIP n° 6 131 avec équipage G 355 cadre III, suspension *a*. Résistance du cadre 2,13 ohm. Résistance d'amortissement critique 11,5 ohm. Pour amortir les vibrations du support, les trois pieds du galvanomètre sont placés sur des plaques en verre avec une rayure, celles-ci placées sur des cylindres évidés en caoutchouc de hauteur 4 cm. et diamètre 3 cm.

Un interrupteur permet de courcircuiter le galvanomètre. Comme le galvanomètre est trop sensible nous avons mis un shunt de fil de cuivre émaillé.

Les points de repères sont donnés par les corps suivants :

Naphtalène	P. F. 80°
Benzanilide	» 161°
Etain	» 232°
Zinc	» 419°4
Aluminium	» 660°

Pour l'emploi de ces corps nous donnons quelques détails sur leur préparation.

Le naphtalène est un produit R. P. n° 25 751 cristallisé. Nous l'avons fait bouillir à reflux pendant une heure au contact de coupures de sodium métallique. Après deux rectifications tout le produit passe à la même température.

Le benzanilide est purifié par recristallisation dans une solution alcool-eau à 75 o/o d'alcool. Après deux recristallisations on filtre à chaud, cristallise le produit à 0°, filtre et sèche pendant 48 heures sur du chlorure de calcium dans le vide.

L'étain est pris en forme de grenailles R. P. n° 23 723.

Le zinc pur est fondu dans un petit four vertical dans lequel on passe un courant d'azote comme gaz inerte. L'azote est préalablement débarrassé de son oxygène par passage sur du cuivre au rouge.

L'aluminium pur de 99,95 o/o est mis dans un creuset en terre et chauffé au bec Bunsen.

Le couple est logé dans un petit tube en fer.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU SULFURE DE MAGNÉSIUM PUR

Diverses méthodes, toutes par voie sèche, ont déjà été utilisées pour la préparation du sulfure de magnésium, soit à partir du métapar action du soufre ou du gaz sulfhydrique, soit par réduction d'un sel, sulfate par exemple, ou de l'oxyde, mais il n'apparaît pas que l'une soit meilleure que l'autre. D'ailleurs, les conditions expérimentales sont toujours imprécises. Il est indiscutable que cette préparation est assez délicate. Nous avons mis au point un procédé pratique, qui donne un produit pur, après avoir examiné sans succès différent tes possibilités.

Nous utilisons l'action du gaz sulfhydrique sur du magnésium en poudre, tamis 120, de Prolabo.

Le métal est lavé avec de l'alcool à 96 o/o puis avec de l'éther et séché. Les lavages se font par aspiration dans un creuset filtrant en verre d'Iéna monté sur une fiole à vide.

Pour obtenir un produit homogène et pur il est nécessaire d'opérer à température aussi basse que possible avec un débit gazeux suffisant et un gaz sulfhydrique parfaitement sec. De plus, le magnésium doit être placé dans une nacelle en matière inattaquable, soit par le gaz sulfhydrique, soit par le magnésium. Le graphite convient parfaitement ; de petites nacelles à section en forme d'un U sont taillées dans une tige (longueur 7 cm., largeur 7 mm., hauteur 5 mm.).

Si la température est trop élevée le magnésium présente une tension de vapeur gênante et sa vapeur produit une attaque du récipient. Un débit gazeux trop grand entraîne un dégagement de chaleur suffisant pour rendre la masse incandescente et le même inconvénient se produit. Par contre, si le débit est trop faible, la réaction n'est pas complète, une partie du magnésium reste libre, et une autre partie est volatilisée. Le débit doit être soigneusement

ajusté, comme si l'apport de gaz sulfhydrique devait compenser celui qui a réagi sur le magnésium. D'autre part, la température doit être maintenue entre deux limites assez rapprochées. Il faut éviter un échauffement brutal et irrégulier, et toute surchauffe même localisée.

Si ces précautions ne sont pas suivies, le produit obtenu est plus ou moins gris et hétérogène, du magnésium subsiste soit à la surface, soit dans la masse.

Si le gaz sulfhydrique n'est pas parfaitement sec, il se forme toujours de l'oxyde à côté du sulfure. Le mélange obtenu est blanc, mais la pesée de la nacelle accuse une augmentation de poids insuffisante. En effet, la formation de sulfure SMg seul donne une augmentation de poids de 131,8 o/o, alors que celle de l'oxyde donne seulement 69,8 o/o. Lorsque la préparation est bien conduite, l'augmentation de poids de la matière correspond toujours pratiquement au nombre théorique, et le sulfure obtenu est pur. A partir de l'augmentation de poids on peut évaluer d'une manière assez précise le pourcentage de sulfure de magnésium formé. Le dosage du soufre, que nous indiquerons plus loin, s'accorde avec cette indication.

Après réaction, tout est pris en masse. On laisse refroidir dans une atmosphère de gaz sulfhydrique, puis le bâton du sulfure, détaché facilement de la nacelle à l'aide d'une spatule métallique, est conservé en vase clos à l'abri de l'humidité.

Remarque. — Les nacelles de porcelaine sont très facilement attaquées dans les conditions de la préparation du sulfure de magnésium. Si la température est suffisante, la couverte est complètement détruite. Il se forme du siliciure de magnésium qui donne des hydrures inflammables en présence d'acide chlorhydrique (dil. 1 à 1), avec de véritables détonations en présence d'acide chlorhydrique concentré. Du silicium est même probablement libéré.

Le platine se couvre sur toute sa surface d'une couche mince de sulfure dont la couleur varie du bleu au noir. Le métal redevient blanc brillant si on le chauffe au rouge, par suite de la dissociation du sulfure de platine. D'autre part, à l'endroit où se trouve le magnésium, une attaque beaucoup plus profonde se produit. On observe une tache noire qui disparaît dans l'acide chlorhydrique 1 à 1, mais la surface du platine reste rugueuse et une perte sensible de poids se manifeste. Du platine est passé en solution ainsi que du magnésium. Il s'est produit certainement un alliage platine-magnésium.

Le dispositif suivant permet d'opérer facilement dans de bonnes conditions expérimentales et donne un excellent produit :

Préparation du gaz sulfhydrique. — La réaction utilisée est l'hydrolyse par l'eau froide du sulfure d'aluminium (de Forcrand) (3),

(Fonzes-Diacon) (4). Le sulfure d'aluminium est préparé par union des deux corps simples.

Le soufre est purifié par dissolution dans du sulfure de carbone avec filtration en utilisant un soxhlet, puis cristallisation par refroidissement, ce qui est très commode et rend l'opération sans aucun danger. En raison de la grande variation de solubilité, la purification est très facile.

Le soufre et l'aluminium sont pris en poudre fine, à poids égaux, — ce qui fait un excès notable d'aluminium, — et le mélange intime est tassé dans un creuset de fer. On évite ainsi une trop grande perte de soufre par combustion à l'air. La réaction est amorcée par combustion d'un ruban de magnésium. On sait qu'elle est extrêmement vive ; tout le contenu du creuset devient liquide et l'excès d'aluminium se sépare par différence de densité. Après refroidissement, il forme une boule prise dans la partie inférieure de la masse de sulfure d'aluminium. Ce dernier est concassé en morceaux de la grosseur d'une noix.

L'hydrolyse du sulfure d'aluminium par l'eau froide est brutale. Cependant, une croûte d'alumine finit par recouvrir complètement les morceaux de sulfure, et l'attaque devient de plus en plus lente, ce qui entraîne de grandes irrégularités dans le dégagement gazeux. On évite cet inconvénient en disposant d'une réserve de gaz sulfhydrique qui est accumulé dans un flacon de volume convenable (5 litres par exemple) (fig. 3). Ce flacon communique par la partie inferieure à l'aide d'un tube de caoutchouc avec un flacon plus petit qui peut être élevé ou abaissé de manière à chasser le gaz sulfhydrique.

Le liquide contenu dans ces flacons est de l'huile de paraffine, et non pas de l'eau, afin d'éviter de donner au gaz une humidité gênante.

Le gaz sulfhydrique, qui s'est débarrassé des gouttelettes d'eau entraînées dans un filtre de coton de verre (F) avant de s'accumuler dans le réservoir, traverse un flacon laveur à huile de paraffine pour contrôler le débit, puis deux colonnes desséchantes contenant du sulfure d'aluminium en morceaux. Il passe ensuite dans un tube mesureur dont le volume total est de 550 cm^3, par déplacement de mercure.

Remarque. — Un appareil continu genre Kipp ou Deville ne convient pas pour la préparation du gaz sulfhydrique par action de l'eau sur le sulfure d'aluminium, car d'une part le dégagement est trop abondant, et de l'autre le sulfure est toujours en atmosphère humide ; l'hydrolyse continue par la vapeur d'eau lorsque le liquide est refoulé au delà du solide ; il arrive même que du gaz sulfhydrique se dégage dans l'air libre à travers le liquide. Si l'on place une couche d'huile de paraffine sur l'eau, ce dernier inconvénient est évité mais le sulfure est souillé.

Le gaz sulfhydrique est chassé du mesureur par une chute régulière de mercure, obtenue à l'aide d'un vase de Mariotte (fig. 3) sous une pression d'environ 6 cm. Il traverse une colonne d'anhydride phosphorique, prend un débit donné en passant par un robinet à

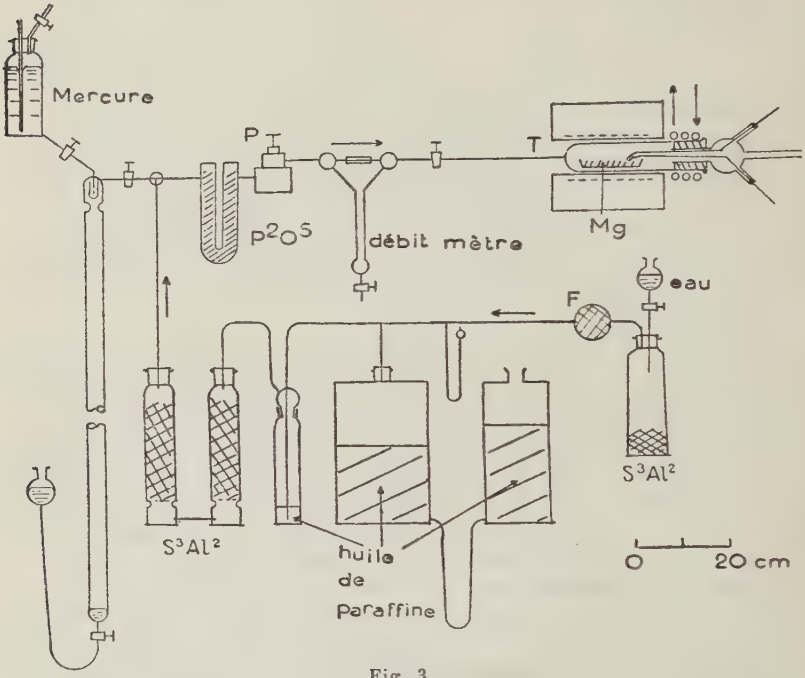


Fig. 3.

pointeau P, et arrive à la zone de réaction par l'intermédiaire d'un tube capillaire monté sur un mesureur de débit (Le liquide manométrique est de la glycérine). L'appareil se termine par une partie élargie dans laquelle est logée la nacelle de graphite qui contient le magnésium. Son extrémité est refroidie par un serpentin avec courant d'eau, et traversée par un couple thermoélectrique.

Conditions d'expérience. — La partie du tube qui renferme la nacelle de graphite chargée de magnésium en poudre est logée dans un four électrique à enroulement de fil de nichrome RNC3 (diamètre 0,6 mm., longueur 10 m.) d'une puissance moyenne de 600 watts. Ce four est de petites dimensions : longueur 15 cm., diamètre extérieur 6 cm. Le fil préalablement spiralé sur une tige de 5 mm. de

diamètre est ensuite enroulé sur un tube de porcelaine protégé par plusieurs couches de papier d'amiante. Le calorifuge est formé de trois couches de ficelles d'amiantes entourées par un épais carton d'amiante ; un matelas d'air est ménagé puis deux cartons d'amiante entourent le tout. On atteint rapidement la zone de température utile avec ce four.

L'installation permet de mettre le four en place facilement, et de le retirer après réaction, ce qui est commode pour la facilité de la préparation.

Nous avons déterminé la température à laquelle se déclenche la réaction entre le gaz sulfhydrique et la poudre de magnésium à

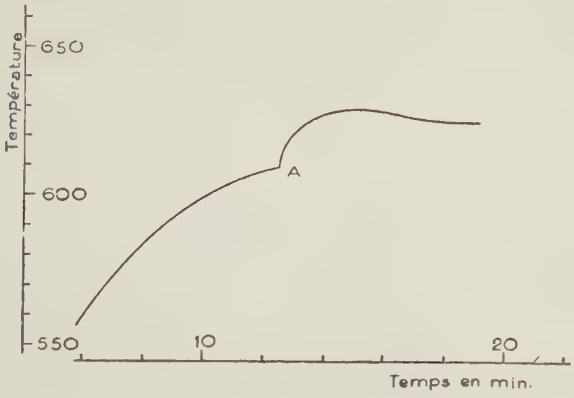


Fig. 4.

l'aide du couple platine-platine rhodium dont la soudure chaude est logée dans la masse de magnésium. La courbe température-temps est tout d'abord régulière, puis présente un crochet plus ou moins accentué suivant que le débit gazeux est plus ou moins grand, à condition cependant que la vitesse de chauffe soit relativement faible. Ce crochet marque une élévation plus rapide de la température de la masse par suite du dégagement de chaleur causé par la réaction. Si l'expérience est bien conduite, la température correspondant au début du crochet est toujours voisine de 610°. La figure 4 présente une des courbes obtenues.

Pratiquement, le four est échauffé rapidement jusqu'aux environs de 580° (3,5 ampères) avec un faible débit de gaz sulfhydrique (8 cm^3 par minute), puis l'intensité est diminuée à 2,4 ampères alors que le débit est augmenté à 15 cm^3 par minute. La durée de l'expérience est d'une demi-heure. On part de 400 mg. de magnésium qui

donnent 928 mg. de sulfure. Le volume de gaz sulfhydrique utilisé est au maximum de 450 cm^3, en léger excès sur le volume théoriquement nécessaire qui est de 368 cm^3.

Si l'on a besoin d'une plus grande quantité de sulfure de magnésium, le tube à réaction T du dispositif précédent est prolongé de manière à y placer plusieurs nacelles chargées de magnésium en poudre. Deux nacelles successives sont séparées par une longueur. Le petit four électrique, qui ne peut porter à une température suffisante qu'une nacelle à la fois, est déplacé à contre-courant du gaz de façon à sulfurer le magnésium en allant de la sortie vers l'entrée du tube.

L'opération ainsi conduite est rapide, tout en évitant la perte de gaz sulfhydrique par dissociation au contact de la paroi encore chaude, et donne un excellent rendement. Par exemple, quatre nacelles ont donné les résultats suivants :

	1	2	3	4
	→ sens du gaz SH_2			
	← déplacement du four électrique			
Magnésium mg.	196,8	197,5	243,5	252,2
Augmentation de poids (S fixé) . . .	257,5	259,5	317,1	333,6
Augmentation o/o	131	131,5	130,2	131,8
Augmentation théorique pour SMg . .	131,8			
SMg o/o	99,5	99,8	98,9	100

Par contre, si les nacelles sont chauffées en allant de l'entrée vers la sortie du tube, la masse contient généralement du magnésium libre ; elle est grise et l'augmentation de poids est plus ou moins inférieure à la valeur théorique (131,8 o/o). En voici un exemple pour 4 nacelles :

	1	2	3	4
	sens du gaz →			
	déplacement du four électrique →			
Augmentation de poids o/o	130	126,2	115,5	77,5
SMg o/o	98,7	95,7	87,7	58,8

Analyse du sulfure de magnésium. — La méthode suivante, rapide et commode, nous a donné de bons résultats. Elle est basée sur l'hydrolyse du sulfure, qui se fait avec mise en liberté de gaz sulfhydrique par une réaction complète dans les conditions de l'expérience :

$$SMg + H_2O \rightarrow OMg + SH_2.$$

Le gaz sulfhydrique est recueilli dans une solution titrée d'iode N/10, contenue dans deux barboteurs en série (fig. 5). Le sulfure de magnésium (de 100 à 150 mg.) est mis dans un ballon de 250 cm^3

qui est fermé par un bouchon livrant passage à une tubulure descendante permettant l'accès d'un courant d'air, un tube à brome pour l'arrivée du liquide d'hydrolyse, et un réfrigérant ascendant. L'air qui traverse l'appareil pendant toute la durée de l'opération, passe au préalable dans une solution d'acétate basique de plomb (Une légère aspiration est entretenue avec une trompe à eau). A la sortie, un petit tube témoin renferme une solution d'iodure de potassium à 10 o/o.

Le sulfure est tout d'abord humecté avec quelques gouttes d'eau froide; un fort dégagement de gaz sulfhydrique se fait aussitôt accompagné d'une élévation de température. Une minute après environ, on ajoute 25 cm³ d'eau, puis 5 cm³ d'acide chlorhydrique 1/1. Le ballon est ensuite chauffé très lentement, la veilleuse d'un bec Bunsen suffit jusquà une lente ébullition du liquide, qui est maintenue pendant 15 minutes.

L'excès de l'iode est titré par une solution d'hyposulfite N/10. On connaît le volume de solution d'hyposulfite équivalent à l'iode mise

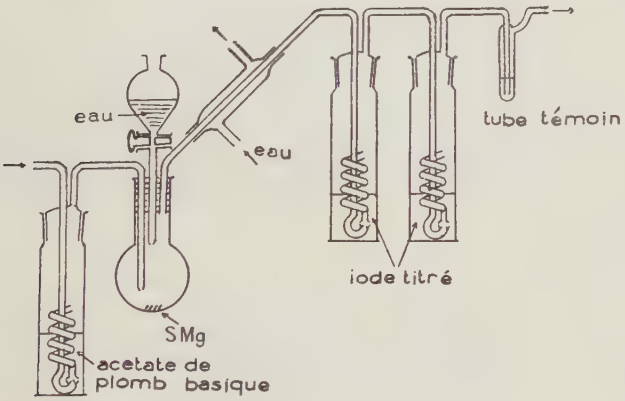


Fig. 5.

en œuvre. La différence correspond au gaz sulfhydrique : 1 cm³ d'hyposulfite N/10 correspond à 1,704 mg. SH_2 ou à 2,819 mg. SMg (Pour 150 mg. de sulfure SMg, on met dans le premier barboteur 50 cm³ d'iode N/10 et 25 cm³ dans le second alors que le volume théorique nécessaire est de 55,4 cm³).

Voici les résultats obtenus pour différents échantillons de sulfure préparé suivant les indications qui précèdent :

	Théorique	Trouvé		
S o/o	57,11	56,06	56,01	56,2
SMg o/o	100	98,3	98,1	98,4

Remarques. — 1) Le dosage du soufre peut être accompagné par le dosage du magnésium. On utilise la solution de chlorure $MgCl_2$ qui reste dans le ballon après l'opération précédente ; le magnésium est dosé gravimétriquement à l'état de pyrophosphate, suivant la méthode classique. Voici des nombres :

	Théorique	Trouvé	
Mg o/o	43,14	42,99	42,46
SMg o/o.	100,00	99,6	99,0

2) En général, le dosage du soufre s'accorde avec l'augmentation de poids pour indiquer le même degré de pureté du sulfure.

Cependant, certains échantillons de sulfure renferment de petites quantités de magnésium libre. On s'en rend compte facilement avec une loupe binoculaire : de petits points noirs apparaissent dans le fond blanc de la masse. Il est possible d'éliminer cette impureté en chauffant dans le vide à 800°, le sulfure étant placé dans un creuset de graphite.

3) Nous avons essayé de doser le sulfure en fixant le gaz sulfhydrique libéré par hydrolyse au moyen d'une solution d'eau oxygénée ammoniacale suivant les indications données par Traedwell, en déterminant le soufre par précipitation comme sulfate de baryum.

L'appareil utilisé est le même que précédemment. Cette méthode ne nous a pas donné satisfaction. Les résultats étaient incohérents ; deux essais conduits parallèlement donnaient des divergences pouvant atteindre 14 o/o.

4) L'hydrolyse du sulfure de magnésium par addition d'eau froide puis d'acide chlorhydrique donne une solution limpide contenant tout le magnésium à l'état de chlorure. Ce fait exclut la formation de polysulfure dont l'hydrolyse donnerait une mise en liberté de soufre (A. Carnot) (5).

5) G. Charlot (6) a indiqué une méthode de dosage des sulfures solubles à l'état de soufre en milieu ammoniacal par le ferricyanure de potassium. La fin de la réaction est mise en évidence soit par potentiométrie, soit au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse utilisée comme indicateur d'oxydo-réduction.

Nous avons expérimenté diverses méthodes de préparation du sulfure de magnésium avant d'adopter celle qui vient d'être décrite.

La synthèse directe par union à l'air libre du soufre et du métal, pris en poudre et mélangés intimement, — qui est si commode dans le cas de l'aluminium, — ne réussit pas ici, par suite de la formation

prédominante de magnésie. La réaction amorcée par un ruban de magnésium s'arrête presqu'aussitôt, une croûte se forme à la surface, qui isole la masse.

La méthode à la vapeur de soufre, utilisée par Reichel (7) dès 1875, puis par Tiede (8) et par Picon (9), laisse toujours plus ou moins de magnésium non sulfuré. D'autre part, elle demande une température relativement élevée : 800° et nécessite une atmosphère inerte (Picon utilise l'hydrogène) pour chasser l'excès de soufre et laisser refroidir la masse.

L'addition de soufre au magnésium, recommandée par Mourlot (10) dans le procédé au gaz sulfhydrique, nous paraît inutile ; la réaction n'est pas facilitée et le soufre est chassé par le courant gazeux bien avant que l'attaque se déclenche.

Les autres méthodes préconisées, qui font intervenir des réactions plus ou moins détournées, ne présentent aucun avantage susceptible de conduire à un produit pur dans des conditions meilleures que la méthode utilisée dans cette étude. Notons seulement : l'action du gaz sulfhydrique sur la magnésie ou sur le sulfate de magnésium anhydre qui nécessite une température de 1 200° (Reichel) (7), Mourlot (10) ; celle du sulfure de carbone sur les mêmes composés : OMg (Frémy) (11), SO_4Mg (Tiede et Schleede) (12) ; l'une et l'autre se font à 800° ou 900° (Tiede et Richter) (13).

Frémy a obtenu du sulfure de magnésium dès 1853, mais il note bien la difficulté d'arriver à un produit pur. De fait, ses analyses montrent un excès notable de soufre ou de magnésie.

CHAPITRE II

OXYDATION DU SULFURE DE MAGNÉSIUM PAR LE GAZ CARBONIQUE

Le gaz carbonique donne à température élevée des réactions d'oxydation avec de nombreuses substances. Ces réactions sont surtout connues avec les corps simples (métaux ou métalloïdes). Certaines ont été l'objet de travaux remarquables ; notamment l'hydrogène, le carbone, les métaux, fer surtout, on sait l'importance que présentent au point de vue industriel les équilibres correspondants. Mais des corps composés de divers types réagissent aussi. Parmi ces derniers quelques sulfures ont été étudiés : S_2Si, S_3B_2, SCu_2, SZn, S_2Fe (Costeanu) (14) (v. Bacho) (15).

Suivant la nature du métal, l'oxydation du sulfure est plus ou

moins facile. De l'oxyde de carbone apparaît et le produit obtenu est un oxyde métallique. Le soufre est mis en liberté (Costeanu) (14) ou il est oxydé sous forme de gaz sulfureux (v. Bacho) (15). Ces deux conclusions en désaccord se rapportent au même corps : le sulfure de zinc. Il ne semble pas exister d'étude approfondie sur la réaction entre le gaz carbonique et un sulfure métallique. Notons le travail de Meyer et Schuster (16) pour le sulfure de carbone, d'après lequel il se forme par une réaction limitée de l'oxyde de carbone et du soufre.

On peut envisager l'intervention possible de divers corps gazeux dans l'oxydation d'un sulfure par le gaz carbonique : oxysulfure de carbone COS, oxyde de carbone, sulfure de carbone, gaz sulfureux, soufre. Suivant les conditions expérimentales, que l'on peut varier beaucoup, les phénomènes pourront se simplifier ou au contraire se compliquer. En particulier la température de la réaction, qui peut varier beaucoup d'un sulfure à un autre, doit exercer une grande influence sur la nature des produits obtenus et sur leurs proportions. Ainsi le sulfure de bore est oxydé dès 300° et le sulfure de silicium dès 350° alors que le sulfure cuivreux est à peine oxydé après 12 heures à 715°, d'après Costeanu (14).

Expériences qualitatives. — On fait passer, sous la pression atmosphérique, un courant de gaz carbonique sec et exempt d'oxygène sur du sulfure de magnésium porté au rouge sombre. Les gaz sortants traversent une solution titrée d'iode. Les phénomènes suivants sont alors observés : la masse est portée à l'incandescence par action du gaz carbonique ; un dépôt de soufre se fait au delà de la partie chauffée (tube à réaction et barboteur) ; le solide a diminué de poids ; la solution d'iode subit une faible baisse de son titre et elle est troublée par suite de la présence de soufre.

Par exemple en partant de 0,3162 g. de sulfure, on obtient un résidu solide de 0,2296 g. ; d'autre part, sur un total de 100 cm^3 de solution d'iode N/10, on en retrouve 90,8 cm^3. L'analyse du résidu montre qu'il est formé par de l'oxyde de magnésium renfermant une faible quantité de sulfure mais exempt de sulfate. Une transformation complète en oxyde aurait en effet donné une masse de 0,2261 g. Enfin, la faible consommation de l'iode exclut la formation dominante d'un corps à grand pouvoir réducteur comme le gaz sulfureux.

Il semble probable que la réduction de l'iode est due à la présence d'un gaz peu réducteur. L'oxysulfure de carbone pourrait expliquer les faits observés. En effet, ce gaz donne une réaction de décomposition par voie sèche avec mise en liberté de soufre et d'oxyde de carbone. Il est, d'autre part, hydrolysé avec formation de gaz sulfhydrique et de gaz carbonique.

Ces résultats qualitatifs se sont retrouvés pour de nombreux essais.

Ainsi donc, le sulfure de magnésium est oxydé à température éle-

vée par le gaz carbonique par une réaction exothermique qui est rapidement complète.

Nous avons cherché à travailler dans des conditions bien précisées.

Etude de la réaction. — La température à laquelle se déclenche la réaction est déterminée en plaçant la soudure chaude du couple platine-platine rhodium dans la masse de sulfure contenue dans une nacelle de porcelaine. On opère avec un débit gazeux constant. Le dispositif utilisé est celui qui a été décrit pour la préparation du sul-

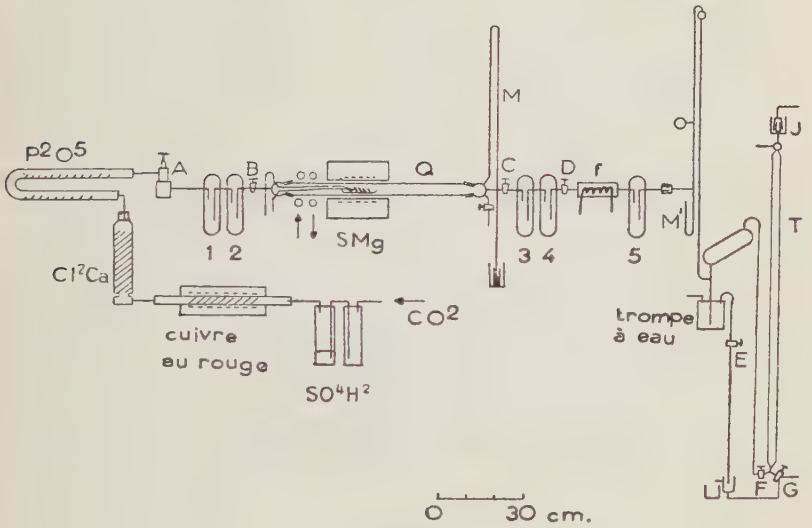


Fig. 6.

fure ; dans la figure 3, il se trouve sur la droite à partir du robinet P.

La courbe traduisant l'évolution de la température monte régulièrement tout d'abord, puis beaucoup plus vite ; une bosse plus ou moins accentuée manifeste le dégagement de chaleur produit par la réaction. L'anomalie commence au voisinage de 660° pour un débit de 30 cm³ par minute.

L'installation adoptée finalement (fig. 6) après divers essais, permet de faire passer une quantité connue de gaz carbonique pur sur la masse donnée du sulfure de magnésium et de recueillir séparément tous les produits gazeux de la réaction en vue de les déterminer quantitativement. On opère dans un appareil vide d'air, associé à une pompe du type Töpler.

Tout l'appareil est en verre pyrex, à l'exclusion du tube à réaction (Q) qui est en verre de silice. Ses différentes parties sont réunies par des soudures et par trois rodages. Ces derniers, ainsi que les robinets qui sont à voie inclinée, sont enduits de graisse P. B. pour basse pression.

Gaz carbonique pur. — Le gaz carbonique est pris dans une bombe du commerce. Il est à 96 o/o en volume et renferme environ 1 o/o d'oxygène avec 3 o/o d'azote.

A la sortie de la bombe, le gaz passe dans de l'acide sulfurique, et traverse successivement un tube rempli de toiles de cuivre enroulées portées à 750° par un four électrique à enroulement, une colonne de chlorure de calcium anhydre et un long tube (40 cm.) contenant de l'anhydride phosphorique. Il est alors sec et exempt d'oxygène libre. L'azote est éliminé ensuite en arrêtant le gaz carbonique par congélation dans deux pièges (1 et 2) refroidis par de l'oxygène liquide et en y faisant le vide avec une pompe Töpler.

Il est intéressant de connaître, au moins d'une manière approximative, la quantité d'anhydride carbonique disponible pour une expérience. Nous l'évaluons de la manière suivante : on fait le vide dans l'appareil, le robinet A étant fermé. Ce robinet est ouvert ensuite lentement de manière à laisser pénétrer le gaz carbonique sec et désoxygéné, avec une très faible vitesse, qui est arrêté alors complètement dans les pièges 1 et 2. L'azote présent dans le gaz crée une pression p, lue sur le manomètre M, et proportionnelle à la masse d'anhydride carbonique congelée pour une même température.

Si v est le volume compris entre les robinets A et C, cette masse a pour expression :

$$m = p\,\frac{v}{760} \times \frac{44}{22{,}4} \times \frac{100}{3}$$

quand le gaz contient 3 o/o d'azote.

Le volume v est déterminé en remplissant la partie utile d'air sec sous la pression normale et en évacuant cet air dans un mesureur par l'intermédiaire de la pompe : $v = 567$ cm³ à 20° et par suite : $m = 48{,}9\,p$.

Conduite d'une expérience. — Après avoir évalué la quantité d'anhydride carbonique emmagasiné à l'état solide dans les pièges 1 et 2, on évacue la majeure partie de l'azote par une trompe à eau branchée en H, puis le robinet H est fermé, le robinet C ouvert, et on vide l'appareil.

Le sulfure de magnésium est porté à la température de la réaction (710°) par un petit four électrique à enroulement (ce four est celui-là même qui a été utilisé pour la préparation du sulfure Les robinets B et C sont fermés.

Le piège 2 est légèrement réchauffé de manière à sublimer une petite quantité de neige carbonique. Le robinet B est ouvert lentement et le gaz remplit l'appareil jusqu'en C sous une pression relativement faible, puis il est fermé, par exemple pour une expérience utilisant 162,2 mg. de sulfure de magnésium, la pression est établie à 190,4 mm. Hg (Ce nombre est la différence H — h entre la pression atmosphérique et la hauteur lue sur le manomètre M). Le sulfure est donc en contact avec une atmosphère de gaz carbonique pur sous pression réduite.

Il y a réaction, relativement lente d'ailleurs. Cependant, la pression reste très sensiblement invariable. Nous l'avons toujours constaté. La réaction se fait donc sans variation du volume gazeux.

Pendant les manipulations précédentes, le piège 3 a été refroidi par de l'oxygène liquide. Après dix minutes de contact entre le gaz carbonique et le sulfure, le robinet C est ouvert lentement. Les gaz sont arrêtés par congélation dans le piège 3 à l'exception de l'oxyde de carbone qui est aspiré par la pompe et chassé dans le tube mesureur T. On laisse la pompe fonctionner un temps suffisant pour rétablir le vide dans tout l'appareil jusqu'en B, ce qui nécessite au plus une heure. A ce moment, on est revenu au point de départ, et l'opération est renouvelée : fermeture du robinet C, ouverture du robinet B, admission de gaz carbonique jusqu'à rétablissement approximatif de la pression indiquée plus haut, fermeture en B, maintien du contact pendant 10 minutes, ouverture du robinet C, et évacuation des gaz vers le piège 3 et le mesureur.

La même opération est répétée trois fois encore. Nous avons constaté qu'en opérant ainsi, l'oxydation du sulfure en oxyde est pratiquement complète.

Les gaz formés par la réaction ont été partagés en deux parties par l'expérience. L'une, sous forme congelée, reste dans le piège 3. L'autre, gazeuse, est rassemblée dans le tube mesureur. L'une et l'autre sont analysées séparément.

Analyse des produits gazeux de la réaction

I

Le gaz rassemblé dans le mesureur est envoyé en totalité dans une burette Bunte par déplacement de mercure, après avoir lu son volume sous la pression atmosphérique, la liaison se fait en J par un court caoutchouc.

On fait intervenir successivement les solutions absorbantes suivantes : potasse à 50 o/o, pyrogallate de potassium-potasse, chlorure

cuivreux-ammoniaque. L'absorption produite par l'un et l'autre des deux premiers réactifs est toujours faible, la seconde surtout qui est due à des traces résiduelles d'oxygène. La dernière absorption correspond alors à l'oxyde de carbone seul. Elle représente au moins 90 o/o environ du volume gazeux recueilli dans le mesureur.

Ainsi, pour ne prendre que deux exemples, dans un premier cas le volume gazeux recueilli dans le mesureur est de 57,5 cm^3 dont 54,9 cm^3 d'oxyde de carbone. Dans un autre cas, le volume gazeux recueilli est de 51 cm^3 ; il renferme 43,6 cm^3 d'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone ainsi séparé a pris naissance dans le tube à réaction, mais on ne peut pas encore préciser s'il est produit directement par l'oxydation du sulfure, ou si c'est un produit formé ultérieurement.

La solution de chlorure cuivreux-ammoniaque est le réactif devenu classique ; on l'a préparé suivant les indications de Treadwell [1] (*Manuel de Chimie analytique*, 2, Dunod, Paris, 714) : 1 cm^3 absorbe 10 cm^3 d'oxyde de carbone. Son activité se conserve bien en maintenant la solution sur des copeaux de cuivre. Elle nous a donné toute satisfaction. Rappelons que la solution ammoniacale est considérée comme préférable à la solution chlorhydrique en raison de la moins grande instabilité de la combinaison oxycarbone du chlorure cuivreux. L'absorption serait notablement plus poussée dans le cas de la première. L'inconvénient qu'elle présente, de fausser le résultat par suite de la fixation possible d'autres gaz comme l'acétylène surtout, n'est pas à craindre ici.

II

Les produits de la réaction, retenus par congélation dans le piège 3, sont fractionnés de la manière suivante : le piège 4 est refroidi à 94° par un bain d'acétone en équilibre liquide-solide, la spirale de platine *f* est portée au rouge par un courant de 10 ampères, le piège 5 est refroidi par de l'oxygène liquide, la pompe est mise en fonctionnement, et le piège 3 est réchauffé lentement à la température ordinaire afin de vaporiser complètement son contenu. On ouvre alors avec précaution le robinet D.

Le piège 4 est destiné à retenir le sulfure de carbone et le gaz sulfureux qui peuvent figurer dans les produits de la réaction.

L'oxysulfure COS au contact du fil de platine chauffé au rouge se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et du soufre : par une réaction très rapide (Stock et Seelig) (17) :

$$COS \rightarrow CO + S.$$

---

[1] 200 g. de chlorure cuivreux sont dissous dans une solution de chlorure d'ammonium (250 g. $ClNH_4$, 750 cm^3 d'eau). 3 volumes de solution cuivreuse sont additionnés à 1 volume d'ammoniaque de densité 0,91.

L'oxyde de carbone libéré traverse le piège 5 et va dans le mesureur T avec du gaz carbonique qui est incomplètement arrêté en 5. L'analyse est faite dans une burette de Bunte comme plus haut en I. Quant au soufre, il tapisse la paroi du piège 5. On peut le récupérer après l'expérience par dissolution dans du sulfure de carbone.

La décomposition de l'oxysulfure de carbone par action de la chaleur, sur le fil de platine, n'est généralement pas complète en raison de l'imperfection du contact et de la trop grande vitesse du gaz. L'oxysulfure restant est arrêté en 5 avec la plus grande partie du gaz carbonique.

Pour obtenir une décomposition complète de l'oxysulfure, il faudrait substituer au fil de platine spiralé un remplissage porté au rouge sur une longueur suffisante tel que toile de platine enroulée ou même morceaux de porcelaine, mais l'appareil devrait comporter dans cette région une partie en verre de silice, le pyrex s'affaissant vite sous pression réduite des 600°.

Le piège 5 est réchauffé lentement à la température ordinaire ; il est vidé par la pompe qui envoie les gaz dans le mesureur T. Ces gaz sont ensuite analysés. L'analyse porte sur différents prélèvements qui sont l'objet de différents traitements :

1) Un petit volume de gaz (10 cm^3 par exemple) est enfermé dans un tube de verre, dont les extrémités sont préalablement étirées, en présence d'une solution d'acétate basique de plomb. Puis le tube est mis dans une étuve à 50° pendant 2 heures. L'oxysulfure de carbone est hydrolysé et du sulfure de plomb précipite :

$$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + SH_2.$$

Cet essai manifeste l'existence de l'oxysulfure. Il pourrait, semble-t-il, servir de base à un dosage direct de ce gaz en présence de gaz carbonique et d'oxyde de carbone.

2) Cet essai est basé sur la très faible solubilité de l'oxysulfure dans la solution aqueuse de chlorure de sodium ; d'après Stock et Kuss (18) le gaz est pratiquement insoluble dans la solution saturée de sel à 20°. La burette Bunte est remplie d'une solution saturée de chlorure de sodium ; on y introduit un volume connu de gaz, 50 cm^3 environ. Une absorption se produit, qui est due au gaz carbonique présent. La solution est remplacée par une solution fraîche, et cela jusqu'à la fin de l'absorption, il suffit de faire trois fois l'opération. Le volume résiduel est lu. La solution absorbante est remplacée par de l'eau, une nouvelle absorption se produit, due celle-là à l'oxysulfure. Cette dernière représente le volume de ce gaz (D'après Stock et Kuss, 1 volume d'eau à 20° dissout 0,54 volume d'oxysulfure) (18).

3) Stock et Kuss (18) utilisent la facilité différente avec laquelle les solutions alcalines absorbent le gaz carbonique et l'oxysulfure pour le dosage de ces deux corps dans leurs mélanges. La concentration de la solution exerce une grande influence sur la rapidité de l'absorption de l'oxysulfure, mais beaucoup plus pour la soude que pour la potasse. Le volume de gaz COS absorbé par minute diminue vite quand la concentration de la solution de soude augmente, passe par un minimum, puis se relève. A 20°, le minimum d'absorption se produit pour 33 g. HONa o/o (Stock et Seelig) (19). Quand cette concentration passe de 2 à 33 o/o, les volumes de COS absorbés par minute tombent dans le rapport 69/2. Le gaz carbonique est au contraire rapidement absorbé avec la potasse, l'effet est beaucoup moins marqué, puisque ce rapport est seulement comme 1 et 4, entre les concentrations 5 et 30 HOK o/o.

Nous avons essayé d'analyser un mélange de gaz carbonique et d'oxysulfure en utilisant l'absorption par la solution à 33 o/o de soude qui est la plus favorable d'après ce qui précède, à l'aide d'une burette de Bunte. Le dosage présente des difficultés : en raison de la lenteur des absorptions et de l'incertitude sur la fin de l'absorption du gaz carbonique qui est loin d'être instantanée.

On pourrait l'améliorer en utilisant une courbe traduisant l'absorption en fonction du temps ; cette courbe doit présenter deux parties — la première correspondant au début de l'absorption, montant plus rapidement que la seconde — avec une cassure intermédiaire plus ou moins nette suivant le mode opératoire. Il va sans dire que l'absorption due au gaz COS ne doit pas être comptée à partir de la cassure, puisque ce gaz commence à être absorbé en même temps que le gaz carbonique, mais à partir du point de rencontre de la deuxième courbe avec l'axe des absor··ns, ce qui revient à compter dès le temps zéro. L'extrapolation ai··ite donnera une précision variable suivant que la deuxième courbe sera voisine d'une droite ou non.

Nous avons cependant préféré l'absorption par une solution saturée de chlorure de sodium comme il est indiqué en 2).

Le piège 4 qui a été refroidi à — 94° en vue d'arrêter l'anhydride sulfureux et le sulfure de carbone est réchauffé à la température ordinaire. Il ne montre pas de corps solide au moment où le vase Dewar contenant le mélange réfrigérant est enlevé. Et la pompe n'évacue pas de gaz dans le mesureur.

Il ne s'est donc pas formé d'anhydride sulfureux ni de sulfure de carbone au cours de l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique.

Le produit solide de la réaction est l'oxyde de magnésium. En réalité, la diminution de poids observée ne correspond pas exactement au nombre théorique. Une petite quantité de sulfure reste, 1 à 2 o/o environ ; on le détermine par un dosage. On ne rencontre pas de carbonate de magnésium, ce qui est normal puisque l'opération est faite à 710° dans le vide ; d'après Brill (20) en effet, la dissociation de ce corps est totale dans l'air libre à partir de 520°.

Dans quelques expériences, un écart notable s'est rencontré entre la diminution de poids correspondant à la transformation totale en oxyde de la masse comptée comme sulfure de magnésium. La quantité de sulfure résiduel trouvée par dosage était insuffisante pour expliquer cet écart. Il s'agit toujours d'échantillons de sulfure de magnésium impur contenant plus ou moins de magnésium libre. Ce dernier augmente de poids en donnant de la magnésie, par action du gaz carbonique, contrairement au sulfure. L'oxyde obtenu est alors gris par suite de la présence de carbone libre (Winkler) (21) et ce carbone se retrouve comme insoluble au moment du dosage du sulfure restant après réaction de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

III

Nous avons toujours observé la présence de soufre libre adhérant à la paroi refroidie du tube laboratoire Q. Souvent, du soufre se rencontre jusque dans le premier piège qui lui succède, 3, même si l'on place dans le tube Q, au voisinage de son extrémité à droite, une bourre de coton de verre. On peut récupérer ce soufre, au moins partiellement, en lavant l'intérieur du tube avec du sulfure de carbone.

Nous avons montré que les produits provenant de l'action du gaz carbonique sur le sulfure de magnésium à 710° sous pression réduite entre 150 et 200 mm. Hg sont en plus de la magnésie : l'oxysulfure de carbone COS, l'oxyde de carbone, et le soufre, à l'exclusion de tout autre.

On sait que l'oxysulfure de carbone se dissocie par élévation de température d'une manière incomplète. Deux réactions interviennent simultanément, donnant naissance à l'oxyde de carbone ou au gaz carbonique :

$$2COS \underset{\text{p. croît}}{\rightleftarrows} 2CO + S_2$$

$$2COS \rightleftarrows CO_2 + CS_2$$

Ces deux équilibres ont fait l'objet d'une belle étude due à Stock, Siecke et Pohland (22). Notons qu'à 700°, sous une pression de 1 atmosphère, le pourcentage d'oxysulfure dissocié est en volume

de 16 par la première réaction et de 41 par la seconde ; il reste donc 43 o/o d'oxysulfure libre. On voit que la mise en liberté d'oxyde de carbone est influencée par la pression contrairement à la mise en liberté de gaz carbonique.

Il semble bien que, dans nos expériences, l'existence de l'oxysulfure, de l'oxyde de carbone et du soufre soit l'indice d'une réaction entre ces trois corps qui s'ajouterait à la réaction initiale d'oxydation du sulfure de magnésium. On aurait alors deux possibilités :

1) $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + CO + S$
$2CO + S_2 \rightarrow 2COS$

2) $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + COS$
$2COS \rightarrow 2CO + S_2$
$2COS \rightarrow CO_2 + CS_2$.

La première nous paraît plus probable en raison notamment de l'absence de sulfure de carbone dans les produits trouvés même sous la faible pression du gaz carbonique utilisée.

Signalons qu'une étude faisant intervenir une réaction voisine de celle que nous avons considérée a été faite par Meyer et Schuster (16) au sujet du gaz carbonique et du gaz sulfhydrique. Mais la technique utilisée ne permettait pas d'analyser les phénomènes d'une manière suffisamment étroite. Ainsi, les gaz produits sont envoyés dans une solution aqueuse de potasse ; dans ces conditions, l'oxysulfure ne peut pas être distingué d'un mélange de gaz carbonique et de gaz sulfhydrique. Les auteurs admettent la réaction :

$$SH_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO + S.$$

IV

Nous donnons seulement pour une seule expérience les nombres fournis par l'analyse complète en suivant les diverses manipulations détaillées dans ce qui précède avec la même numération. Les volumes gazeux sont toujours lus sous une pression de 1 atmosphère et à une température de 20°.

Masse de sulfure de magnésium mis en œuvre : 159,5 mg.

I. Oxyde de carbone provenant de la réaction : 54,9 cm³.

II. Oxyde de carbone formé par dissociation de l'oxysulfure COS : 7,5 cm³.

1) Précipité de sulfure de plomb formé par hydrolyse en tube scellé de l'oxysulfure : 1,6 mg.

2) Dans cette expérience, l'oxysulfure a été pratiquement décomposé en totalité par son passage sur le fil de platine chauffé au rouge. Par suite, le fractionnement du mélange gazeux COS — CO_2 n'a donné qu'un volume négligeable d'oxysulfure.

III. Soufre déposé dans le tube laboratoire : 64 mg. Si l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique donne par molécule une molécule d'oxyde de carbone et une molécule de soufre, le volume d'oxyde de carbone trouvé en I correspond à 138,1 mg. de sulfure SMg, et le volume du même gaz trouvé en II à 18,9 mg. soit au total 157 mg., nombre voisin de celui d'où l'on est parti : 159,5. La différence 2,9 mg. est due au sulfure qui a résisté à l'oxydation par suite d'enrobage. De fait, le dosage du sulfure de magnésium contenu dans l'oxyde provenant de la réaction a donné : 2,3 mg. SMg. Ces résultats montrent d'une manière satisfaisante qu'une molécule de sulfure de magnésium exige une molécule de gaz carbonique pour s'oxyder en magnésie avec formation d'oxyde de carbone, de soufre, et d'oxysulfure COS. Comme nous l'avons montré, ce dernier corps est un produit secondaire et le phénomène est résumé par la réaction :

$$SMg + CO_2 \rightarrow MgO + CO + S$$

suivie de :

$$2CO + S_2 \rightarrow 2COS.$$

Remarque. — Pour une molécule-gramme d'oxyde de carbone trouvée en I doit correspondre un atome-gramme de soufre en III, soit 78,4 mg. pour 54,9 cm³ de CO. On en a trouvé 64 mg. Ce résultat n'est pas surprenant, car la totalité du soufre n'est pas arrêtée dans le tube laboratoire par suite du courant gazeux.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DU SULFURE DE MAGNÉSIUM

De nombreux travaux sont faits sur la réduction de l'oxyde de magnésium en vue d'une extraction du métal. Les résultats obtenus font généralement l'objet de brevets, de sorte que les conditions expérimentales sont mal connues. Les recherches ont été très développées pendant la dernière guerre.

Le sulfure de magnésium est beaucoup moins étudié que l'oxyde. Cela tient certainement à ce qu'il n'est pas un produit courant.

En 1875. Reichel (7) a obtenu, dit-il, une réduction du sulfure par le fer, mais il n'arrive pas à extraire le magnésium. Geelmuyden (23) (en 1900), chauffe pendant 5 minutes dans un tube en charbon, un mélange de 50 g. de sulfure de magnésium obtenu par action du gaz sulfureux sur le sulfate de magnésium anhydre. Pendant la

chauffe, il sort des flammes éclairantes provenant d'une libération de magnésium qui brûle. Du sulfure de calcium reste seul dans le tube de charbon.

Jusqu'en 1935 aucun travail n'est publié, à notre connaissance, sur la réduction du sulfure. Cette même année, H. Lavoisier a pris un brevet (24) concernant la préparation des métaux suivants : lithium, béryllium, sodium, magnésium, aluminium, potassium et calcium, à partir de leurs sels, tels que sulfate, carbonate, oxyde, chlorure ou fluorure. Il transforme les combinaisons en sulfure par réduction des sulfates par le charbon à 700° dans une atmosphère réductrice telle que hydrogène, sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, soufre ou dans l'argon ; le même brevet utilise l'action du gaz sulfure de carbone sur différents composés à 800°, et met le métal en liberté par l'arsenic ou l'étain, dont le sulfure est volatil.

Un brevet anglais de 1935 concerne la production de magnésium à partir de n'importe quelle combinaison passant par le sulfure en le réduisant par le carbure d'un métal alcalino-terreux (Gardner) (25) : le même auteur (26) réduit le nitrure ou le sulfure de magnésium par l'aluminium. Il prépare enfin (27) le nitrure de magnésium à 1 500° et le transforme ensuite en sulfure par l'hydrogène sulfuré entre 700° et 900°. Le sulfure est réduit par le carbure de calcium dans une atmosphère inerte, l'hydrogène ou un hydro-carbure. Le métal est éliminé par distillation.

Notons encore un brevet suisse de 1937 (28) sur la réduction du sulfure de magnésium par le carbure de calcium dans une atmosphère réductrice ou neutre, ou par un autre carbure alcalino-terreux, avantageusement en présence d'un fondant tel que chlorure de calcium ou mélange de chlorure et fluorure de calcium. La réaction indiquée est :

$$SMg + C_2Ca \rightarrow Mg + SCa + 2C.$$

La température de réduction du sulfure serait plus basse, y dit-on, que celle de réduction de l'oxyde.

Nous avons étudié la réduction du sulfure de magnésium par divers réducteurs : aluminium, fer, calcium, silicium, bore, ferro-silicium, carbure de calcium, siliciure de calcium.

Le mélange (sulfure de magnésium et réducteur) comprimé en pastilles est chauffé à haute température dans le vide. La température limite de chauffe est de 1 100° à 1 150°. En opérant ainsi, sans gaz inerte et de façon discontinue, nous avons réalisé un dispositif simple.

Appareil (fig. 7). — Un tube de porcelaine, 30 cm. de longueur et 4 cm. de diamètre intérieur, porte sur 10 cm. de son extrémité fermée un enroulement de fil de nichrome n° 5 (2 m., de diamètre 2,2 mm.).

Cet enroulement est protégé par du ciment d'alundum.

Le four est alimenté sous tension variable entre 20 et 10 volts, avec une intensité variant respectivement de 25 ampères à 13 ampères.

Vers la partie froide du tube on calorifuge par un couvercle épais d'amiante, tandis que le four même est entouré par du kieselguhr logé dans une boîte en fer blanc que l'on peut retirer pour faciliter le refroidissement. L'extrémité ouverte du tube est refroidie par une circulation d'eau dans un petit serpentin en plomb.

Comme dans le cas de la préparation du sulfure, il faut protéger la

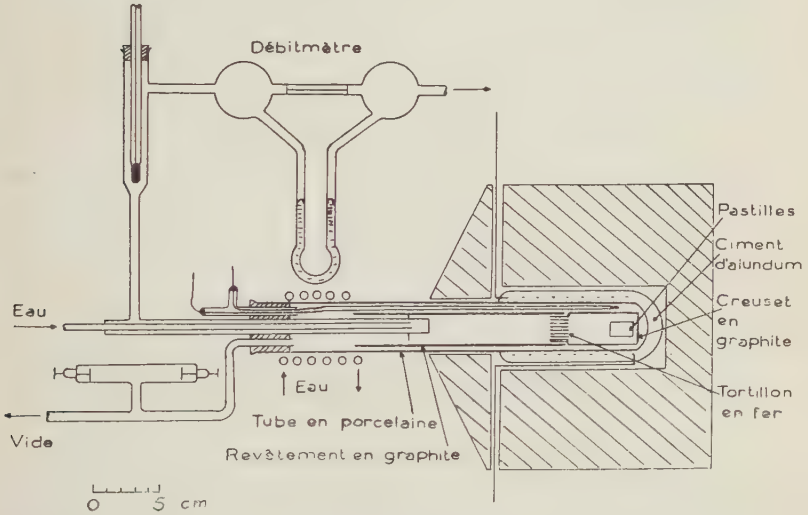


Fig. 7.

matière de silice contre l'action de la vapeur de magnésium. Nous utilisons un revêtement en graphite formé d'un creuset contenant les pastilles réactionnelles et prolongé par un long cylindre à frottement dur adapté sur le creuset.

Pour éviter la projection de matière solide en dehors de la zone de réaction, une toile de fer enroulée en spirale est posée dans l'ouverture du creuset.

Le tube en porcelaine est fermé par un bouchon en caoutchouc para à trois trous. Par le milieu passe un tube d'eau réfrigérant en fer, d'un côté se fait le vide, de l'autre passe un couple platine-platine rhodium qui est logé entre le tube de porcelaine et le revêtement de graphite.

Dans un essai à blanc, un autre couple est placé dans le creuset de graphite à la place qu'occupera le mélange réactionnel ; on connaît

ainsi la véritable température sans exposer la gaine du couple, qui est en verre de silice, à l'attaque par la vapeur de magnésium.

Le bouchon est soigneusement recouvert par de la picéine, on peut alors maintenir un vide de l'ordre de 3/10 à 5 1/0 de mm. Hg dans l'appareil par une pompe à huile. On détermine le vide par l'espace sombre de Hittorf lu sur un tube à décharge.

Entre l'appareil et la pompe se trouvent deux pièges à oxygène liquide destinés à retenir des gaz nuisibles à la pompe.

Nous repérons facilement la température du début de réduction par un dispositif très simple : l'eau sortant du réfrigérant avec une

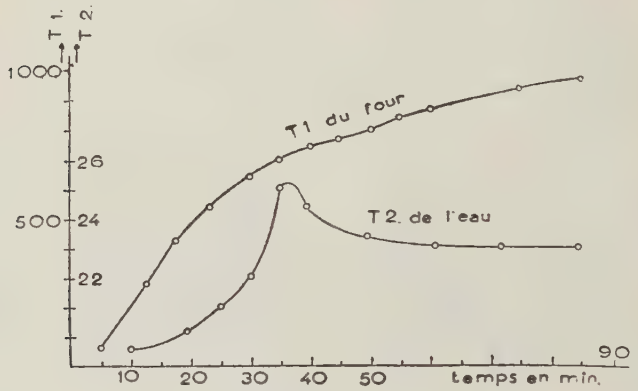


Fig. 8.

vitesse maintenue constante par un débitmètre à mercure, passe sur un thermomètre. La température de l'eau augmente brusquement au moment où le métal se condense sur le réfrigérant (fig. 8).

1. Le premier essai avec le calcium s'est effectué avec un chauffage assez rapide du four. Après une demi-heure de marche, une élévation de température de l'eau du réfrigérant a indiqué un dégagement de la zone chauffée, mais on a continué le chauffage jusqu'à 900°. Le métal recueilli représente 94,6 o/o du magnésium de la pastille.

Dans un autre essai, la température est maintenue constante vers 700°. Le dégagement du magnésium a commencé à 650°. 54 o/o seulement du métal sont retrouvés sur le réfrigérant, mais le revêtement en graphite en contient 24 o/o, de sorte que le rendement total est de 78 o/o.

Le magnésium condensé sur le réfrigérant forme de très jolis cristaux, ne contenant pas de calcium appréciable par l'analyse ordinaire.

Il nous est arrivé d'obtenir un dépôt de magnésium à l'état très divisé, noirâtre, qui s'est enflammé à froid au contact de l'air.

Après la réaction, la pastille a un aspect fissuré et caverneux ; sa couleur varie avec la température de chauffe, variant de brun gris (700°) au gris-rose (900°).

2. Le siliciure de calcium, un produit industriel à 30 o/o de calcium, libère aussi le magnésium, mais à une température plus élevée. Le rendement est 67,5 o/o de métal libéré après une demi-heure de chauffe à 900°.

3. L'activité du carbure de calcium est encore inférieure à celle du siliciure. Une pastille chauffée à 1 000° pendant 30 minutes n'a rien donné, tandis qu'une autre pastille portée le même temps jusqu'à 1 140° a laissé un léger dépôt sur le réfrigérant. Le dosage par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué et précipitation ordinaire a montré une libération de 9 o/o de magnésium.

4. Aucune réduction ne s'est produite à la limite de température accessible avec notre four dans le cas du bore, de l'aluminium, du silicium, du fer R. P., du ferro-silicium à 75 o/o de silicium.

Les pastilles conservent alors en général leur forme et une surface intacte.

Avec l'aluminium, des gouttelettes de ce métal sont fixées à la surface. Cela peut s'expliquer par la dilatation de l'aluminium à la fusion qui atteint 6 o/o pour un échantillon de 99 o/o d'aluminium (29).

Remarque. — Le calcium s'altère rapidement à l'air libre, il faut donc préparer les pastilles aussi vite que possible. Le métal utilisé est pris en morceaux que nous avons fractionnés en petits copeaux avec une râpe à bois et mélangés avec le sulfure (le calcium est en excès).

Ces résultats s'ajoutent à ceux qui ont été donnés antérieurement par les auteurs de travaux relatifs à l'extraction thermique du magnésium, spécialement : Lebeau (30), Matignon (31), Gire (32).

La réduction de l'oxyde et celle du sulfure de magnésium sont difficiles puisque la chaleur de formation de ces deux composés est grande (144 cal. pour le premier et 80 cal. pour le second (33)).

Cependant la difficulté de la réduction dépend aussi de la chaleur de formation de la combinaison oxygénée ou sulfurée du réducteur. Comme le rapport entre la chaleur de formation du composé sulfuré et celle de l'oxyde du réducteur varie avec la nature de ce dernier, la facilité relative de la réduction de l'oxyde ou du sulfure de magnésium doit varier suivant le réducteur.

Le rapport des chaleurs de formation respectives du sulfure et de l'oxyde de magnésium est 80/143, soit 0,56.

Le rapport correspondant varie considérablement suivant le réducteur, de part et d'autre de 0,56. En voici des exemples :

Ca.	111/152 = 0,73
Al.	126/380 = 0,33
Fe.	23/69,7 = 0,35
B	38/282 = 0,13
Si	10,4/191 = 0,05

Dans les mêmes conditions expérimentales, seul le calcium réduit plus facilement le sulfure que l'oxyde ; la différence n'est d'ailleurs pas grande.

Notons que Gire (32) a déjà indiqué un mode de prévision de la possibilité de réduction, dans le cas de la magnésie par le silicium.

Résumé et conclusions

Ce travail a été abordé dans l'intention de préciser et développer les propriétés du sulfure de magnésium susceptibles d'intervenir dans l'extraction thermique du métal à partir de son sulfate.

Il n'a pas pris le développement escompté en raison de certaines difficultés expérimentales qui n'ont pu être surmontées qu'après un travail prolongé et aussi comme conséquence des événements internationaux survenus en septembre 1939.

Les résultats suivants ont été acquis :

1) Préparation du sulfure de magnésium pur :

Un courant de gaz sulfhydrique pur et sec passe sur du magnésium en poudre logé dans une nacelle de graphite.

La réaction commence vers 610°.

Le métal restant inaltéré est éliminé par volatilisation dans le vide à 800°.

Le produit obtenu est blanc ; il titre au moins 99,5 g. SMg pour 100 g.

Le sulfure de magnésium réagit vivement avec l'eau dès la température ordinaire, en libérant du gaz sulfhydrique.

La totalité du soufre est libérable. L'hydrolyse nous a donné une méthode de dosage commode et exacte du sulfure de magnésium.

2) Oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique.

Le gaz carbonique sec oxyde le sulfure de magnésium d'une manière pratiquement complète à 700° sous pression réduite entre 150 et 200 mm. Hg.

Il apparaît de l'oxyde de carbone, du soufre libre et l'oxysulfure de carbone.

Deux possibilités de réactions apparaissent :

I. $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + CO + S$
$2CO + S_2 \rightleftarrows 2COS$

II. $SMg + CO_2 \rightarrow OMg + COS$
$COS \rightleftarrows CO + 1/2S_2$
$2COS \rightleftarrows CO_2 + CS_2$

Si le phénomène procède suivant une seule de ces deux possibilités, la première nous paraît la plus probable en raison de la grande quantité d'oxyde de carbone libre et l'absence de sulfure de carbone.

3) Réduction du sulfure de magnésium.

Le sulfure de magnésium est chauffé sous pression réduite entre 3/10 et 5/10 mm. Hg.

Il est réduit par le calcium dès 700°.

Le siliciure de calcium à 30 o/o de Ca le réduit à 900°.

Le carbure de calcium donne une réduction commençante vers 1 140°.

Le bore, le silicium, l'aluminium, le fer R. P., le ferro-silicium à 75 o/o de silicium ne donnent aucune réduction du sulfure de magnésium jusqu'à 1 140°.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. Hackspill et E. Schwartz. — *Ann. Chimie,* **13** (1930), 30.
2. L. Hackspill et Al. Sigot. — *Bull. Soc. Chim.*, **39** (1926), 1281.
3. De Forcrand. — *Ann. Chim. Phys.*, **26** (1902), 247.
4. Fonzes-Diacon. — *Bull. Soc. Chim.*, **1** (1907), 36 ; *C. R.*, **130** (1900), 1314.
5. A. Carnot. — *Traité d'Analyses,* Paris, Dunod, **11** (1904), 419.
6. G. Charlot. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **6** (1939), 1447.
7. J. Reichel. — *J. prakt. Chem.*, **12** (1875), 55.
8. E. Tiede. — *Ber.*, **49** (1916), 1765.
9. M. Picon. — *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1929), 907.
10. A. Mourlot. — *Ann. Chim. Phys.*, **17** (1899), 528.
11. E. Fremy. — *Ann. Chim. Phys.*, **38** (1853), 324.
12. E. Tiede et A. Schleede. — *Ann. Physik.*, **67** (1922), 573.
13. E. Tiede et F. Richter. — *Ber.*, **55** (1922), 69.
14. N. Costeanu. — *Ann. Chim.*, **11** (1914), 189.
15. F. V. Bacho. — *Monatsch.*, **37** (1916), 119.
16. R. Meyer et S. Schuster. — *Ber.*, **44** (1911), 1931.
17. A. Stock et P. Seelig. — *Ber.*, **52** (1919), 681.
18. A. Stock et E. Kuss. — *Ber.*, **50** (1917), 159.
19. A. Stock et P. Seelig. — *Ber.*, **52** (1919), 672.
20. O. Brill. — *Z. Anorg. Chem.*, **45** (1905), 282.
21. C. Winkler. — *Ber.*, **23** (1890), 2642.
22. A. Stock, W. Siecke et E. Polhand. — *Ber.*, **57** (1924), 719.
23. H. Ch. Geelmuyden. — *C. R.*, **130** (1900), 1029.

24. H. Lavoisier. — Brevet français 802 579 (1935).
25. O. Gardner. — Brevet anglais 465 421 (1935).
26. D. Gardner. — Brevets anglais 482 149 (1936) ; 482 157 (1936).
27. D. Gardner. — Brevet canadien 371 555 (1936).
28. S. A. d'Etudes et d'Applications, Suisse. — Brevet français 813 570 (1937) ; Brevet belge, 418 452 (1937).
29. Gmelin. — *Handbuch d. Anorg. Chemie.* Aluminium 35. Teil A, Lieferung 1, 224.
30. P. Lebeau. — *C. R.*, **144** (1907), 799.
31. C. Matignon. — *C. R.*, **172** (1921), 381.
32. G. Gire. — *C. R.*, **194** (1932), 884.
33. Tableaux de Landolt, 5e édition, **2**, 1513, etc...
34. G. Charlot. — *Nouvelle Méthode d'Analyse qualitative,* Masson et Cie, Paris (1942).

Le présent travail a fait l'objet d'une publication partielle, qui se rapporte au chapitre II :

« Sur l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique », par MM. André Chrétien et Kjell Nielsen, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* **213** (1941), 574-577.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 557, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS. BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 691. — 6-1947.

CONCENTRATION D'ÉNERGIE SOLAIRE POUR LA RÉALISATION DE TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES

Par Félix TROMBE, Marc FOEX
et Charlotte HENRY la BLANCHETAIS

A. — Le rayonnement solaire

Depuis des milliards d'années, la terre reçoit du soleil un rayonnement intense, qui représente le facteur initial responsable de toutes les formes d'énergies que l'homme utilise habituellement.

Cette énergie, rayonnée dans tout l'univers, peut être représentée par la masse (1) perdue chaque seconde par le soleil (environ 4.000.000 de tonnes).

La terre a une surface apparente qui équivaut à $4{,}55 \times 10^{-10}$ de la sphère ayant pour rayon la distance moyenne terre-soleil ; elle reçoit donc l'équivalent d'une perte de masse de 1,82 kg. ; c'est-à-dire $16{,}4 \times 10^{13}$ K*w* (ce qui correspond à 14×10^{17} K*w*heures par an).

Aucun phénomène chimique, aucune combustion ne serait susceptible d'apporter les calories nécessaires à l'entretien d'un tel rayonnement. Si le soleil par exemple [1] était en carbone pur et que l'oxygène nécessaire à la combustion de ce carbone existe, il suffirait de 6.000 années pour que l'énergie totale fournie par cette réaction soit dissipée en rayonnement. On obtiendrait une durée plus importante en tenant compte de l'énergie de gravitation dégagée par la contraction du soleil. Cette durée, 15.000.000 d'années, est encore bien insuffisante pour expliquer l'âge minimum de la terre, et, par conséquent, du soleil. Il faut pour comprendre la durée dans le passé, l'état actuel et les possibilités d'avenir du rayonnement solaire, s'adresser à un autre ordre de phénomènes.

La physique moderne a montré qu'il se poursuit dans les astres,

(1) On sait que l'énergie rayonnée W, en watts, correspond à une disparition de masse *m*, en grammes, telle que $W = \frac{mc^2}{10^7}$ (*c* est la vitesse de la lumière en cm./sec.).

en général, une série de transformations nucléaires qui sont représentées schématiquement par l'énergie émise lors du « paquetage » des atomes d'hydrogène en atome d'hélium.

Le tableau I, emprunté une conférence de Paul Couderc [1], montre, avec les notations habituelles, les plus importantes de ces transformations, en particulier le cycle de Bethe, qui permettent d'expliquer le passé du rayonnement solaire.

TABLEAU I

	Réactions observées	Température minimum nécessaire en degrés
	$^1_1H + {}^2_1H = {}^3_2He$	400 000
	$^1_1H + {}^3_2He = {}^4_2He + \text{positon} \rightarrow$	
	$^1_1H + {}^7_3Li = 2\,{}^4_2He$	2 millions
	$^1_1H + {}^9_4Be = {}^{10}_5B$	3,5 »
	$^1_1H + {}^{10}_5B = {}^{11}_5B + \text{positon} \rightarrow$	5 »
	$^1_1H + {}^{11}_5B = 3\,{}^4_2He$	9 »
.....	$^1_1H + {}^{12}_6C = {}^{13}_7N$	
	$^{13}_7N = {}^{13}_6C + \text{positon} \rightarrow$	
Cycle de Bethe	$^1_1H + {}^{13}_6C = {}^{14}_7N$	15 millions à 18 millions
	$^1_1H + {}^{14}_7N = {}^{15}_8O$	
	$^{15}_8O = {}^{15}_7N + \text{positon} \rightarrow$	
	$^1_1H + {}^{15}_7N = {}^{12}_6C + {}^4_2He$	

Dans son état actuel, le soleil contient encore beaucoup d'hydrogène, et le cycle de Bethe (tableau I) peut encore se poursuivre pendant 12 milliards d'années.

Examinons maintenant la température de la surface du disque solaire. En première approximation, la répartition spectrale de l'énergie solaire reçue aux confins de l'atmosphère présente une allure comparable à celle que donne le corps noir à 6 200° K. En réalité, la brillance solaire n'est pas uniforme et décroît d'environ moitié lorsqu'on passe du centre au bord du disque. On explique ce fait en admettant l'existence, autour de la sphère centrale, d'une couche gazeuse absorbante, dont l'épaisseur traversée croît du centre au bord de la sphère. La répartition spectrale énergétique, pour l'ensemble du disque solaire, n'est pas la même que celle du corps noir à 6 000° K.

Si l'on adopte, en appliquant la loi de déplacement de Wien, la température de corps noir qui donne le maximum d'émission énergétique pour la même longueur d'onde que le soleil, on trouve 6 200° K ($\lambda = 0{,}47\ \mu$) (vert). Au centre du disque solaire, la température déterminée par la méthode précédente [1] atteindrait 6 700° K.

La connaissance précise de la constante solaire aux confins de l'atmosphère, 1,946 cal/cm²/min. permet, si l'on connaît la valeur de la constante de la loi de Stephan [2], celle du rayon solaire et celle de la distance de la terre au soleil, de calculer la température de radiation du soleil. On trouve $T_r = 5\ 800°$ K. Pour le centre du disque solaire, T_r serait notablement plus élevé.

Les valeurs données dans le tableau II, sur la répartition de l'intensité énergétique de la radiation solaire, aux confins de l'atmosphère, sont déduites de mesures faites aux différentes heures d'un même journée, c'est-à-dire dans des conditions telles que le rayonnement solaire traverse des épaisseurs d'atmosphères différentes. L'absorption n'étant pas la même pour les radiations des diverses longueurs d'onde, on doit faire porter les mesures sur chacune de ces radiations et faire le calcul pour chacune d'elles, à l'aide de la formule de Bouguer : $i = Ip^m$ [3].

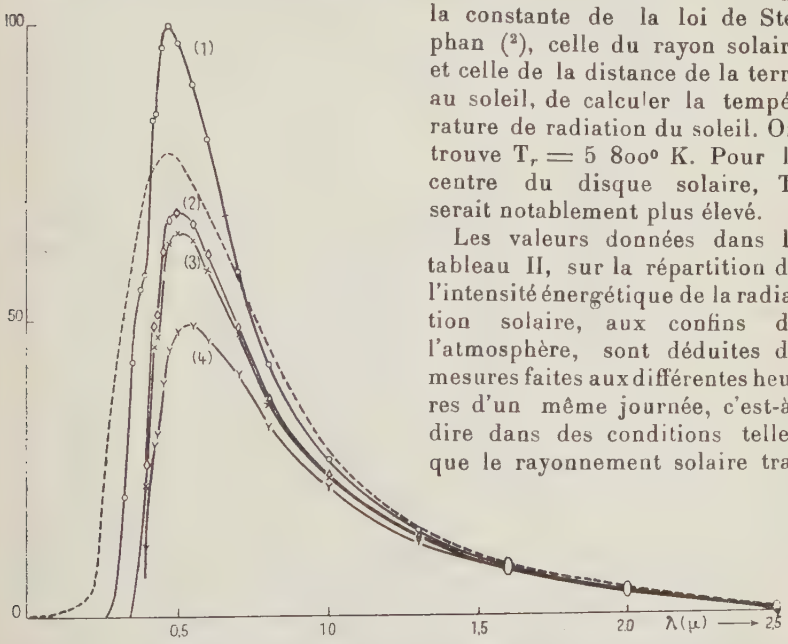


Fig. 1. — Courbe de répartition de l'intensité énergétique de la lumière solaire

[1] Nous rappelons que la loi de déplacement de Wien s'exprime de la façon suivante : $\lambda T = C^{te} = 2\,900$ Dans le cas du soleil, dont le maximum d'émission énergétique est dans le spectre visible, la température précédente représente la température de couleur.

[2] $R = \sigma T^4$, R : énergie rayonnée, σ : constante, T : température absolue.

[3] i : intensité énergétique de la radiation au point considéré de la surface terrestre ; I : intensité énergétique de la radiation aux confins de l'atmosphère ; p : coefficient de transparence ; m : masse d'atmosphère traversée par la radia-

TABLEAU II

Répartition de l'intensité énergétique dans la radiation solaire [2].

Couleur du spectre	Longueur d'onde λ (en μ)	Aux confins de l'atmosphère (1)	Hauteur du soleil 90° (1) (traversée verticale de l'atmosphère)	Hauteur du soleil 60° (1) (1,155 fois la traversée verticale de l'atmosphère)	Hauteur du soleil 30° (1) (2 fois la traversée verticale de l'atmosphère)
Ultra-violet .	0,325	20,3	—	—	—
	0,35	42,9	—	—	—
	0,375	55,3	—	—	—
	0,39	57,8	25,7	22,1	11,4
Violet. . .	0,42	84,0	49,2	45,4	28,8
	0,43	85,1	51,1	47,1	30,6
Bleu . . .	0,45	96,4	61,7	57,6	39,5
	0,47	100	67,0	63,0	44,9
Vert . . .	0,50	97,0	68,4	64,8	48,2
	0,55	90,0	66,5	63,6	49,1
Jaune . . .	0,60	80,7	61,3	58,7	46,6
	0,70	58,3	48,9	47,6	41,0
Rouge . .	0,80	42,6	36,8	36,0	31,9
	1,0	26,5	23,8	23,4	21,5
	1,3	14,4	13,2	13,0	12,1
Infra-rouge .	1,6	8,37	7,78	7,70	7,24
	2,0	3,95	3,60	3,55	3,26
	2,5	0,68	0,59	0,58	0,51

(1) Toutes ces valeurs sont rapportées à la valeur maximum, obtenue aux confins de l'atmosphère pour une longueur d'onde 0 μ 47. Cette valeur est fixée arbitrairement à 100.

Les intensités indiquées tableau II sont rapportées à la valeur maximum (100) qui correspond à $\lambda = 0,47$ μ. On voit (fig. 1, courbe 1) que les intensités décroissent beaucoup plus rapidement vers les faibles que vers les grandes longueurs d'onde. Il est également représenté dans le tableau II les intensités calculées d'après des mesures effectuées à Washington (137 m. d'altitude, entre 1902 et 1907) pour différentes hauteurs du soleil (90°, 60° et 30°).

L'énergie solaire transmise par l'atmosphère varie considérablement à la surface de la terre. Nous avons vu, à propos de la température de radiation, que l'on a pu déterminer, à la suite de nombreuses mesures faites dans différentes conditions [2], la constante

tion solaire, la masse unité étant la masse d'atmosphère traversée par un faisceau vertical au point considéré.

solaire aux confins de l'atmosphère terrestre. Cette constante, modifiée naturellement par les variations saisonnières de distance de la terre au soleil, a comme valeur moyenne 1,94 cal/cm²/min., soit 0,135 *w*/cm². Nous avons ainsi l'énergie vraie arrivant sur chaque unité de surface terrestre perpendiculairement à la direction du soleil et n'ayant encore subi aucun affaiblissement. Cette énergie varie de 6,7 o/o pour les variations extrêmes de distance de la terre au soleil. Elle est appelée *constante solaire vraie*, par opposition à la dénomination de *constante solaire directe* qui définit l'énergie reçue, à un instant donné, en un point de la surface terrestre. La constante solaire directe est toujours notablement inférieure à la constante solaire vraie, même si les mesures sont effectuées à haute altitude.

L'absorption de l'atmosphère dépend d'un certain nombre de causes : 1° l'absorption et la diffusion par les gaz et les vapeurs; 2° l'affaiblissement de transmission du rayonnement dû aux particules en suspension dans l'atmosphère.

L'absorption par les gaz et vapeurs varie énormément suivant les longueurs d'onde du rayonnement transmis. Tous les gaz et vapeurs contenus dans l'atmosphère interviennent, mais à des degrés très variables. Les plus importants sont :

la vapeur d'eau, qui possède de nombreuses bandes d'absorption dans le visible et surtout dans l'infra-rouge.

l'ozone, qui a plusieurs bandes d'absorption dans l'ultra-violet, dans le visible et dans l'infra-rouge, l'absorption la plus importante ayant lieu dans l'ultra-violet ($\lambda = 0{,}290\ \mu$).

le gaz carbonique, qui a une bande d'absorption assez importante dans le visible et une autre pour les grandes longueurs d'onde.

Le « rayonnement du ciel » est le résultat de la diffusion du rayonnement solaire par les gaz et vapeurs. Il se traduit par le fait que, en un point de la surface terrestre, arrive un rayonnement ayant toutes les directions et venant se superposer au rayonnement parallèle provenant du soleil.

De plus, à cette diffusion correspond une absorption variable avec la longueur d'onde (inversement proportionnelle à la 4ᵉ puissance de la longueur d'onde).

L'affaiblissement dû aux particules en suspension se décompose, comme l'affaiblissement par les gaz et vapeurs, en diffusion et absorption. Cette dernière cause d'affaiblissement est importante mais très variable avec le degré de pureté de l'atmosphère. La figure 2, courbes I, II, III, donne, pour chaque mois, les pourcentages d'absorption du rayonnement solaire pour $m = 3{,}5$ (voir formule de Bouguer) respectivement pour l'air sec, la vapeur d'eau et les particules. La courbe IV donne l'absorption totale.

Si l'on considère la répartition énergétique du rayonnement solaire après les absorptions dues à l'atmosphère terrestre, on trouve

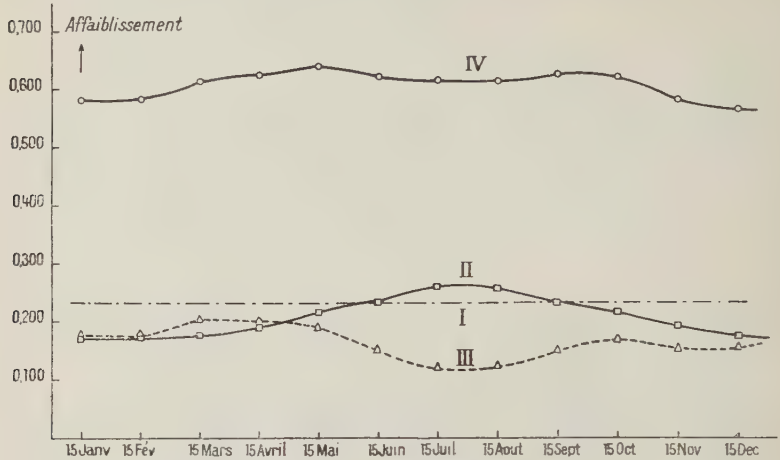


Fig. 2. — Absorption de la radiation solaire à Saint-Maur (pour m : 3,5) pour les différents mois de l'année.

une température de couleur inférieure à la valeur qui a été trouvée précédemment pour ce même rayonnement aux confins de l'atmosphère. L'absorption par l'atmosphère terrestre étant plus élevée

Tableau III

Intensités les plus fortes de la radiation solaire directe au parc Saint-Maur [2].

Dates	Hauteur du soleil	Intensités (w/cm²)	Intensités (calories/cm²/min.)
25 janvier 1927	21°58′	0,084	1,21
25 février 1925	31°35′	0,092	1,32
27 mars 1928	43°45′	0,096	1,38
12 avril 1926	49°39′	0,099	1,43
11 mai 1927	57°37′	0,099	1,42
18 juin 1928	54°0′	0,098	1,41
29 juillet 1924	53°37′	0,097	1,39
10 août 1924	54°13′	0,095	1,37
21 septembre 1925	39°8′	0,096	1,38
4 octobre 1927	37°7′	0,090	1,30
6 novembre 1928	25°11′	0,085	1,23
10 novembre 1928	23°37′		
5 décembre 1925	18°48′	0,082	1,18

dans le violet que dans le rouge, il en résulte une diminution de la température de couleur. On trouve, au niveau du sol, des valeurs qui s'échelonnent entre 5 200 et 5 600° K. Rappelons que la répartition spectrale énergétique qui correspond à la température du corps noir de 5 200° K a été adoptée pour définir la « lumière blanche ». Le maximum d'émission énergétique est obtenu alors pour $\lambda = 0{,}56\ \mu$, c'est-à-dire dans le jaune.

Le tableau III donne les intensités (w/cm^2 et $cal/cm^2/min.$) les plus fortes de la radiation solaire directe observée au parc Saint-Maur pour chaque mois de l'année (mesures faites de 1924 à 1928).

Le tableau IV donne les valeurs de l'intensité (w/cm^2 et $cal/cm^2/min$) maximum de la radiation solaire observée en diverses stations à la surface du sol. On voit que les latitudes faibles et surtout les altitudes élevées permettent d'atteindre des valeurs de constantes solaires directes s'approchant de la constante solaire vraie. En particulier, les valeurs trouvées au Mont Rose et à la Jungfraujoch diffèrent seulement de 10 o/o de la valeur aux confins de l'atmosphère.

TABLEAU IV

Intensité la plus grande de la radiation solaire observée en diverses stations [2].

	Altitude	Latitude	Intensités w/cm^2	Intensités $cal./cm^2/min.$
Popocatepelt . . .	5 300 m.	19°	0,118	1,69
Mont Rose . . .	4 560 m.	46°	0,123	1,77
Jungfraujoch. . .	3 460 m.	46°,5	0,121	1,74
Tacubaya	2 300 m.	19°	0,115	1,66
Davos	1 600 m.	47°	0,111	1,59
Saint-Maur . . .	50 m.	49°	$0,099_5$	1,43
Montpellier . . .	43 m.	44°	0,104	1,50
Nice	quelques mètres	44°	0,104	1,49
Leningrad . . .	»	56°,5	0,102	1,47

L'utilisation de l'énergie solaire pourrait être, d'après le tableau V et dans les régions où la fréquence de ciels clairs est très grande, envisagée pendant la plus grande partie de l'année. Au cours d'une journée (tableau VI) on voit que l'énergie solaire reste, pour la majorité des mois de l'année, sensiblement constante pendant une durée de 4 heures et largement utilisable pendant une durée de 8 heures.

En France, la fréquence des ciels clairs croît sensiblement du Nord-Ouest au Sud-Est. L'ensoleillement, en heures de soleil par an, est donné dans la figure 3, aimablement communiquée par l'Office

Tableau V

Moyennes mensuelles de l'intensité de la radiation solaire directe à midi [2].

(en w/cm^2)

Stations	Lat. N.	Long.	Alt.	Janv.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juill.
Leningrad.	59°56′	38°15′ E	5 m.	0,067	0,079	0,092	0,094	0,094	0,091	0,089
Varsovie .	52°15′	21°02′ E	120 m.	0,060	0,071	0,080	0,085	0,085	0,083	0,083
Saint-Maur	48°49′	2°29′ E	50 m.	0,060	0,073	0,081	0,083	0,084	0,081	0,083
Montpellier	43°36′	3°53′ E	43 m.	0,086	0,083	0,093	0,093	0,086	0,078	0,083
Antibes .	43°34′	7°07′ E	35 m.	0,093	0,097	0,096	0,094	0,095	0,095	0,098
Madrid . .	40°24′	3°41′ E	655 m.	0,085	0,088	0,093	0,095	0,092	0,090	0,090
Simla . .	31°07′	77°08′ E	2 204 m	0,104	0,103	0,104	0,102	0,099	0,090	0,090
Tacubaya .	19°24′	99°12′ W	2 309 m.	0,098	0,101	0,097	0,097	0,099	0,101	0,097

Stations	Lat. N.	Long.	Alt.	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Moyenne annuelle
Leningrad .	59°56′	38°15′ E	5 m.	0,088	0,088	0,082	0,069	0,049	0,082
Varsovie .	52°15′	21°02′ E	120 m.	0,083	0,083	0,076	0,065	0,054	0,075
Saint-Maur	48°49′	2°29′ E	50 m.	0,084	0,083	0,074	0,067	0,054	0,075
Montpellier.	43°36′	3°53′ E	43 m.	0,085	0,083	0,088	0,080	0,085	0,085
Antibes . .	43°34′	7°07′ E	35 m.	0,093	0,095	0,091	0,091	0,088	0,094
Madrid . .	40°24′	3°41′ E	655 m.	0,088	0,089	0,088	0 085	0,081	0,089
Simla . .	31°07′	77°08′ E	2 204 m	0,096	0,099	0,102	0,104	0,104	0,099
Tacubaya .	19°24′	99°12′ W	2 309 m.	0,100	0,101	0,101	0,099	0,100	0,099

National Météorologique [3]. On voit que l'utilisation de l'énergie solaire pourrait être effectuée principalement dans la région côtière méditerranéenne (2.750 à 3.000 heures de soleil), en se plaçant naturellement à l'abri des vents trop violents, tels que le mistral (vallée du Rhône) ou la tramontane qui souffle surtout de Narbonne à la frontière espagnole.

Signalons aussi, autour des Sables d'Olonne, une région privilégiée (2.500 heures de soleil).

Ces valeurs d'ensoleillement annuel sont encore bien inférieures à celles que l'on peut rencontrer dans les zones plus méridionales. D'une manière générale, l'ensoleillement est défectueux dans la région équatoriale ; il croît de part et d'autre des tropiques et atteint sa valeur maximum pour des latitudes voisines de celle de la région saharienne.

Le calcul des températures théoriques que l'on peut obtenir, par concentration du rayonnement solaire correspondant à une constante

solaire déterminée, implique aussi la connaissance des différents facteurs d'absorption, par transmission ou par réflexion, des miroirs utilisés.

Nous examinerons deux types de miroirs : en premier lieu, un

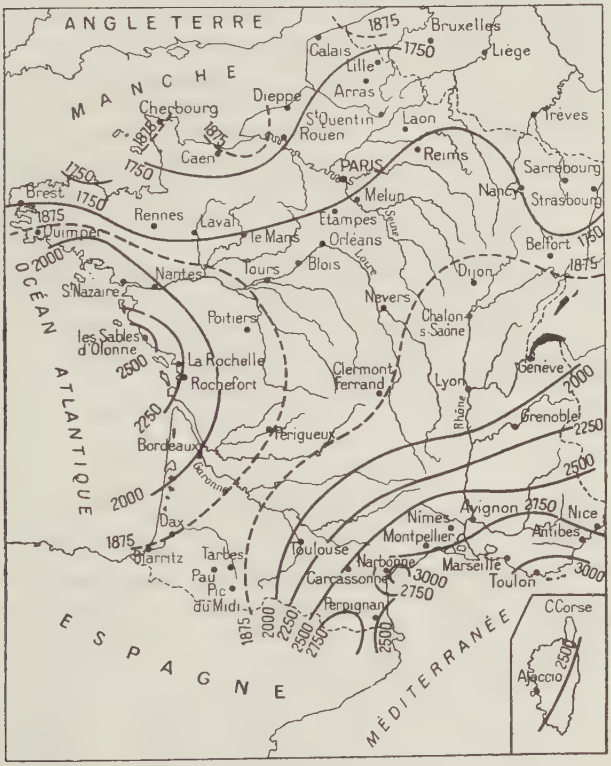


Fig. 3. — Carte de l'ensoleillement en France (O. N. M.).

miroir classique, parabolique ou plan, argenté sur la face opposée à celle qui reçoit le rayonnement ; en second lieu, un miroir plan d'aluminium raffiné extra-pur, à 99,98 o/o de métal, qui est soumis à un polissage électrolytique dans des conditions bien déterminées [4] [5] (1). Ce procédé permet d'obtenir, dans la région visible et ultra-violette,

(1) Nous remercions vivement la Société Aluminium Français qui a bien voulu nous faire réaliser gracieusement ce miroir.

des pouvoirs réflecteurs de l'aluminium très supérieurs à ceux que l'on obtient par un polissage ordinaire.

Tableau VI

Intensité de la radiation solaire directe à Saint-Maur, au milieu de chaque mois, par beau temps (en w/cm^2) [2].

	Midi	Midi ± 1 h.	Midi ± 2 h.	Midi ± 3 h.	Midi ± 4 h.	Midi ± 5 h.	Midi ± 6 h.	Midi ± 7 h.
Janvier . .	0,065	0,063	0,056	0,040	0,010	—	—	—
Février . .	0,074	0,073	0,068	0,058	0,037	0,002	—	—
Mars . . .	0,081	0,079	0,076	0,069	0,055	0,033	—	—
Avril . . .	0,085	0,084	0,082	0,076	0,068	0,052	0,025	—
Mai . . .	0,087	0,086	0,085	0,081	0,074	0,062	0,043	0,015
Juin . . .	0,086	0,085	0,084	0,081	0,076	0,068	0,052	0,028
Juillet . .	0,085	0,084	0,082	0,079	0,074	0,065	0,050	0,024
Août . . .	0,082	0,081	0,079	0,076	0,069	0,058	0,037	0,006
Septembre .	0,079	0,078	0,074	0,069	0,059	0,042	0,010	—
Octobre . .	0,074	0,073	0,068	0,059	0,043	0,014	—	—
Novembre .	0,069	0,067	0,060	0,045	0,019	—	—	—
Décembre .	0,065	0,062	0,053	0,033	0,003	—	—	—

Tableau VII

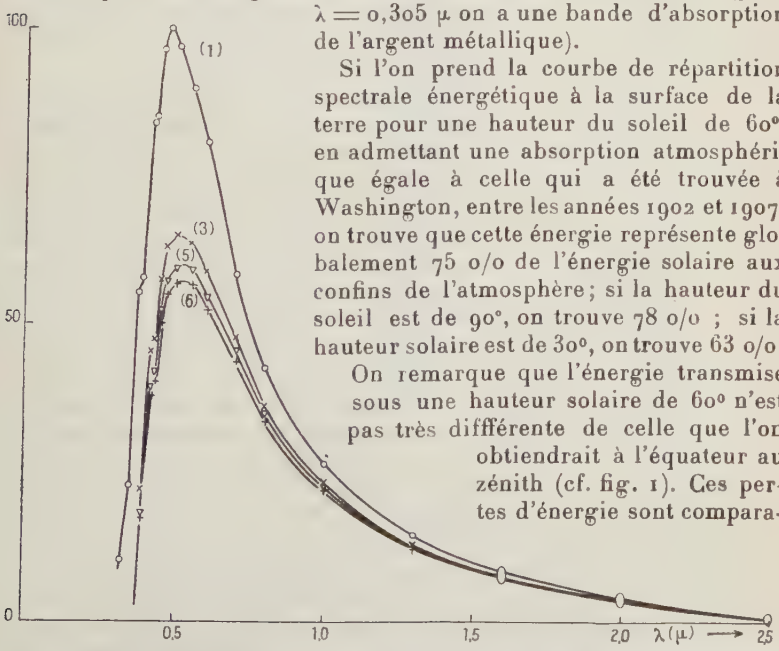
Variation du pouvoir réfléchissant de l'argent déposé chimiquement, avec la longueur d'onde.

Couleur du spectre	Longueur d'onde (en μ)	Pouvoir réflecteur o/o
	0,251	34,1
	0,288	21,2
Ultra-violet	0,305	9,1
	0,326	14,6
	0,357	74,5
	0,385	81,4
Violet	0,420	86,6
Bleu	0,450	90,5
Vert	0,500	91,3
	0,550	92,7
Jaune	0,600	92,6
	0,650	94,7
Rouge	0,700	95,4
	0,800	96,8
	1,00	97,0
	2,00	97,8
Infra-rouge.	3,00	98,1
	4,00	98,5
	9,00	98,7

Le tableau VII donne les pouvoirs réflecteurs de l'argent pour les différentes longueurs d'onde. On sait, d'autre part, que le pouvoir réflecteur de la lame de verre supérieure qui reçoit le rayonnement est égal à $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ (n étant l'indice de réfraction du verre correspondant à la longueur d'onde utilisée). Le rayonnement transmis pour chaque longueur d'onde sur la face argentée est donc égal à $\left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right]$. L'indice n du verre blanc, que l'on peut admettre, en moyenne, légèrement supérieur à 1,5, varie peu avec la longueur d'onde; la valeur de cette réflexion vitreuse est donc environ 4 o/o de l'énergie incidente.

Le rayonnement solaire est fort peu absorbé par la couche de verre, car il est déjà, à la surface de la terre, dépourvu de la plus grande partie de son énergie ultra-violette.

Le pouvoir réflecteur de la surface d'argent dépend notablement de la longueur d'onde; il est très élevé dans l'infra-rouge, encore élevé dans le visible et baisse brusquement dans l'ultra-violet pour une longueur d'onde de l'ordre de 0,305 μ. Ce pouvoir réflecteur remonte ensuite pour des longueurs d'onde plus faibles (tableau VII) (pour $\lambda = 0{,}305$ μ on a une bande d'absorption de l'argent métallique).



Si l'on prend la courbe de répartition spectrale énergétique à la surface de la terre pour une hauteur du soleil de 60°, en admettant une absorption atmosphérique égale à celle qui a été trouvée à Washington, entre les années 1902 et 1907, on trouve que cette énergie représente globalement 75 o/o de l'énergie solaire aux confins de l'atmosphère; si la hauteur du soleil est de 90°, on trouve 78 o/o ; si la hauteur solaire est de 30°, on trouve 63 o/o.

On remarque que l'énergie transmise sous une hauteur solaire de 60° n'est pas très différente de celle que l'on obtiendrait à l'équateur au zénith (cf. fig. 1). Ces pertes d'énergie sont compara-

Fig. 4. — Courbe de répartition de l'intensité énergétique de la radiation solaire après traversée de l'atmosphère (m : 1,155) et réflexion sur un miroir de verre argenté.

bles à celles que l'on peut calculer d'après les coefficients d'absorption indiqués pour l'air sec, la vapeur d'eau et les particules en suspension. Sur la figure 4 ont été rapportées les courbes 1 et 3 de la figure 1 et, à la même échelle, les courbes 5 et 6 qui représentent respectivement la transmission de l'énergie reçue sur la surface de la terre (courbe 3) :

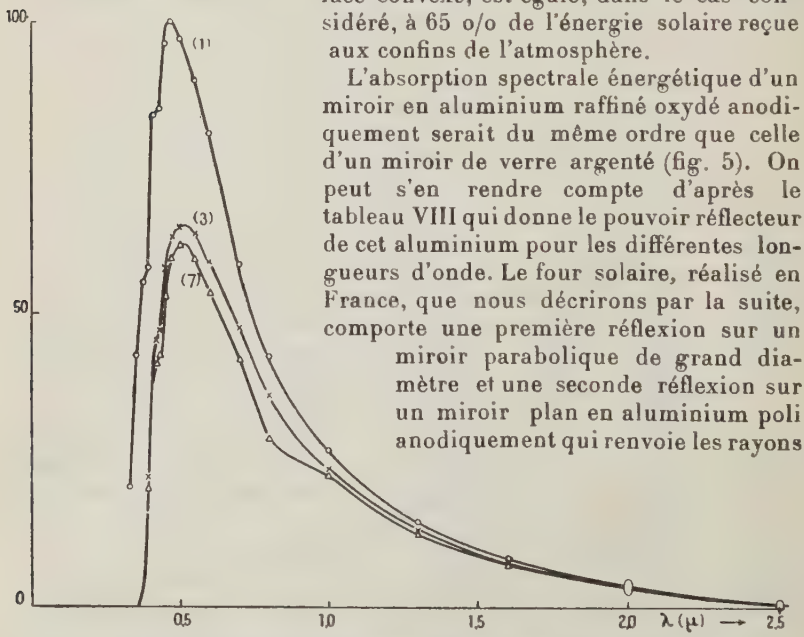
1° après réflexion directe sur une couche d'argent (courbe 5) ;

2° après réflexion sur un miroir de verre argenté (courbe 6)

Dans ce dernier cas, la réflexion sur la face vitreuse est considérée comme perdue. En réalité, sur un miroir parabolique, cette réflexion donne lieu à la formation d'une zone focale fortement décalée par rapport au foyer principal, et par conséquent, pratiquement inutilisée au point de vue concentration d'énergie.

Nous n'avons tenu compte ni des absorptions qui résultent, après la réflexion sur la couche d'argent, des réflexions secondaires pouvant avoir lieu lors du passage verre-air, ni de l'absorption du verre lui-même.

On voit, en définitive, que l'énergie obtenue à la surface de la terre, après réflexion sur un miroir parabolique en verre, argenté sur sa face convexe, est égale, dans le cas considéré, à 65 o/o de l'énergie solaire reçue aux confins de l'atmosphère.



L'absorption spectrale énergétique d'un miroir en aluminium raffiné oxydé anodiquement serait du même ordre que celle d'un miroir de verre argenté (fig. 5). On peut s'en rendre compte d'après le tableau VIII qui donne le pouvoir réflecteur de cet aluminium pour les différentes longueurs d'onde. Le four solaire, réalisé en France, que nous décrirons par la suite, comporte une première réflexion sur un miroir parabolique de grand diamètre et une seconde réflexion sur un miroir plan en aluminium poli anodiquement qui renvoie les rayons

Fig. 5. — Courbe de répartition de l'intensité énergétique de la radiation solaire après traversée de l'atmosphère (m : 1,155) et réflexion sur un miroir d'aluminium poli par oxydation anodique.

issus du miroir parabolique sur la substance à traiter. Nous devons tenir compte, en définitive, de deux réflexions. La figure 6 (courbe 8) représente la répartition de l'énergie transmise finalement, après ces deux réflexions, sur la substance placée au foyer du four solaire. Cette énergie, d'après les courbes indiquées, représenterait 61 o/o de l'énergie reçue aux confins de l'atmosphère et 81 o/o de celle qui parvient effectivement à la surface du sol. L'emploi de deux miroirs

Tableau VIII

Variation du pouvoir réflecteur de l'aluminium à 99,99, poli électrolytiquement avec la longueur d'onde.

Couleur du spectre	Longueur d'onde (en μ)	Pouvoir réflecteur o/o
	0,3023	87
	0,3130	90
	0,3250	83
Ultra-violet	0,3341	83
	0,3500	82
	0,3600	86
	0,3650	86
	0,3800	88
Violet	0,4000	90
	0,4250	90
	0,4500	92
Bleu	0,4750	94
	0,5000	95
Vert	0,5250	95
	0,5500	93
Jaune	0,5750	91
	0,6000	91
	0,6500	90
Rouge	0,7000	88
	0,7500	84
	0,8000	79
	0,8500	84
	0,9000	93

argentés (montage américain) donne des rendements énergétiques du même ordre. Signalons, néanmoins, une supériorité de l'aluminium oxydé anodiquement sur l'argent, dans l'ultra-violet. Pour des installations d'altitude où l'absorption atmosphérique serait moins grande, la transmission et la concentration de l'ultra-violet seraient faites avec des rendements très élevés par l'emploi de miroirs en aluminium poli électrolytiquement.

L'argent massif poli a un pouvoir réflecteur total inférieur à celui qu'il possède lorsqu'il est déposé chimiquement en couches minces

par dépôt sur une surface de verre. On a essayé de fabriquer des miroirs par dépôt de la couche d'argent sur une surface de verre parfaitement polie et de courbure convenable ; la couche d'argent, épaisse, est ensuite détachée de son support (1). On évite ainsi les pertes par réflexions sur les faces vitreuses et par double réfraction et absorption dans l'épaisseur du verre. Ces avantages sont malheureusement de courte durée, car la surface d'argent, mécaniquement fragile, est aussi très sensible aux agents chimiques et se ternit rapidement (sulfures). Le nettoyage très délicat qui s'impose fréquemment détruit rapidement le poli de la surface initiale.

La fabrication de miroirs avec d'autres substances que celles que nous venons de citer a été envisagée, en particulier pour obvier à l'inconvénient que présentent les surfaces d'argent, à la fois fragiles au polissage et sensibles aux agents chimiques.

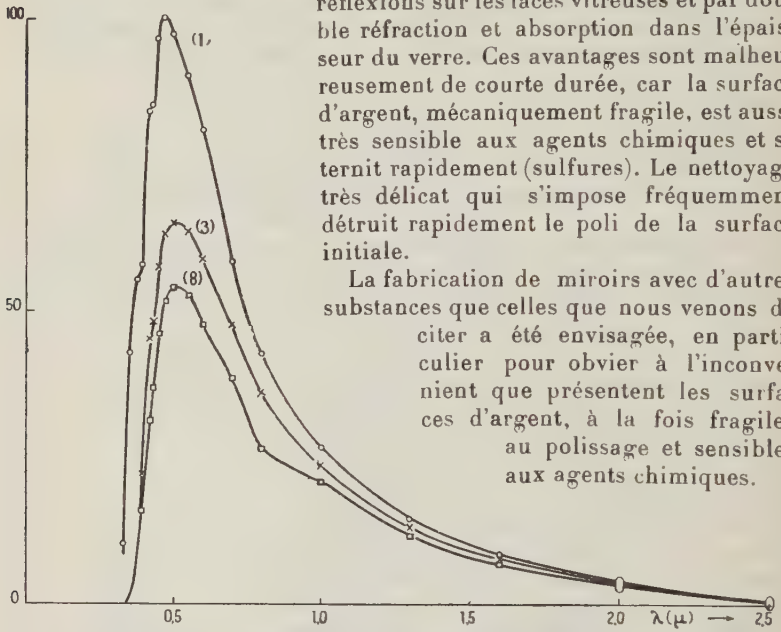


Fig. 6. — Courbe de répartition de l'intensité énergétique de la radiation solaire après traversée de l'atmosphère (m : 1,155), réflexion sur un miroir de verre argenté et réflexion sur un miroir d'aluminium poli par oxydation anodique.

Le pouvoir réflecteur des métaux est indiqué figure 7. Il peut être déterminé également par la formule de Drude, qui paraît être surtout valable, pour un métal donné, en fonction de la longueur d'onde (2).

On voit sur la figure 7 que l'or et le cuivre (3) (utilisés dans les

(1) Cette méthode est différente de celle qui est employée pour l'argenture des miroirs de téléscope ; la couche d'argent très mince réfléchit alors par la face avant et reste sur son support de verre qui est très épais.

(2) $R_0 = 1 - 0{,}365\sqrt{\frac{\rho}{\lambda}}$; R_0 : pouvoir réflecteur pour $i = 0$, ρ : résistance en ohms de 1 m. du fil du métal ayant 1 mm² de section, λ : longueur d'onde en microns. R dépend aussi de l'angle d'incidence et du polissage.

(3) Signalons que le polissage anodique du cuivre donne des surfaces polycristallines dont le pouvoir réflecteur est très constant, et qui sont moins altérables que les surfaces obtenues par le procédé mécanique habituel.

miroirs anciens du XVIIe siècle) ont des pouvoirs réflecteurs inférieurs à celui de l'argent, surtout dans la région où se trouve le maximum d'émission énergétique solaire. L'aluminium poli sans précautions spéciales est très inférieur à l'aluminium poli anodiquement qui, pour les différentes longueurs d'onde, peut être comparé à l'argent déposé chimiquement et donne un rendement très supérieur à celui de ce dernier pour l'ultra-violet.

En définitive, si nous laissons de côté les miroirs constitués par des alliages spéciaux (magnalium, stellite [1]) dont les pouvoirs réflecteurs sont très inférieurs à celui de l'argent, sauf dans l'ultra-violet), il semble que l'on doive s'en tenir, pour la concentration de l'énergie solaire,

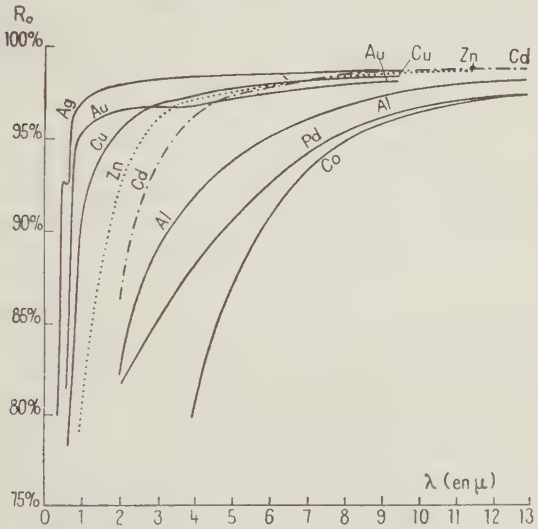


Fig. 7. — Pouvoir réflecteur de différents métaux en fonction de la longueur d'onde.

soit à des miroirs de verre argenté qui sont relativement robustes et d'un nettoyage facile, soit à des miroirs d'aluminium polis anodiquement qui ne le cèdent en rien aux précédents [2] au point de vue du rendement et de la solidité de la couche superficielle et qui ont, en outre, l'avantage considérable de résister sans aucune altération à des chocs thermiques et à des inégalités de température que ne supportent pas les

[1] Malgré un pouvoir réflecteur qui n'excède pas, en moyenne 60 o/o, pour les longueurs d'onde transmises par le soleil, les miroirs de stellite (alliage de chrome, de cobalt et de tungstène) présentent l'intérêt de résister parfaitement aux intempéries et à l'attaque de vapeurs de tous genres. Ils peuvent être nettoyés sans précautions spéciales et conservent leur poli initial.

[2] Des essais récents, très encourageants, ont été faits avec des miroirs de verre trempé revêtu par vaporisation et condensation d'une couche d'aluminium poli.

miroirs de verre argenté. En particulier, dans l'installation réalisée à Meudon, l'emploi de l'aluminium aluminé pour le miroir secondaire, situé au voisinage du foyer et, par conséquent, soumis à un faisceau incident intense, s'avère très satisfaisant.

B. — Les fours solaires

1° *Historique.*

La première utilisation, controversée d'ailleurs, de l'énergie solaire, remonte à 215 ans avant notre ère, à Archimède ; ce dernier aurait réussi, à l'aide d'un grand miroir hexagonal muni de charnières, à incendier la flotte romaine qui assiégeait Syracuse. On attribue aussi à Procus, en 614, à Constantinople, un exploit du même genre. Il aurait brûlé, à l'aide de miroirs d'airain, la flotte de Vitalien. Plus pacifiques, les Athéniens, pour allumer le feu sacré de Vesta, concentraient des rayons solaires à l'aide d'une surface concave en or poli.

En 1695, a lieu une des premières expériences de production des hautes températures à l'aide du soleil. Le Grand Duc de Toscane, Cosme III, fait placer au foyer d'un grand verre ardent, un diamant poli et taillé. Le diamant, considéré jusqu'alors comme inaltérable, se ternit, se dépolit, perd de son poids et enfin se dissipe et disparaît totalement.

L'expérience de Florence est pratiquement contemporaine d'un grand nombre d'autres et, à ce moment, deux tendances se manifestent dans l'utilisation de l'énergie solaire comme moyen de chauffage : l'emploi de verres ardents ou lentilles, et celui de miroirs ardents (miroirs concaves plus ou moins sphériques). Utilisés les uns et les autres avec succès, ils permettent d'obtenir, malgré d'assez imparfaites réalisations, de nombreuses fusions et combustions.

Miroirs ardents. — Les miroirs ardents sont fabriqués suivant des techniques assez variables. La plus laborieuse, mais aussi celle qui donne les résultats les meilleurs consiste à réaliser par fusion un alliage de cuivre, d'étain et d'arsenic, dont la masse est ensuite creusée suivant la forme la plus convenable. La surface concave obtenue est polie avec grand soin. C'est ainsi d'ailleurs que l'on réalisait également les miroirs de télescopes.

Ces miroirs, très coûteux, ne peuvent pas avoir de grandes dimensions, et le miroir de Cassini, construit par Willette, de Lyon, et conservé à l'Observatoire de Paris paraît être, avec ses 42 pouces de diamètre (1), un des plus grands et des meilleurs qui aient été obtenus à la fin du XVII^e siècle. Citons aussi un autre miroir métallique,

(1) Rappelons, pour la compréhension du texte, que 1 pied = 12 pouces = 32,5 cm. et 1 pouce = 12 lignes = 2,707 cm.

notablement plus grand (5 pieds, 2 pouces) que celui de Cassini, présenté à l'Académie en 1865 par M. de Labrouste. Il ne semble pas que cet appareil ait donné d'excellents résultats.

Le miroir de Cassini est aussi appelé miroir du Roi, car il fut offert à Louis XIV, comme le rappelle une estampe conservée à l'Observatoire de Paris.

Il est d'ailleurs dans les coutumes de l'Observatoire de Paris, lors de la réception d'un visiteur royal, de fondre au foyer du miroir, si le soleil veut bien s'y prêter, une pièce d'argent.

De bien plus grands miroirs ont été réalisés en bois recouvert de feuilles d'or, ou, ce qui est plus robuste, de feuilles de cuivre jaune, assemblées et polies ensuite avec soin.

Certains de ces appareils avaient 9 à 10 pieds, soit plus de 3 m. de diamètre. Ils sont naturellement beaucoup plus légers, à surface égale, que les miroirs métalliques.

Avec le miroir du Roi, « le fer battu est fondu en deux secondes de temps et l'argent y acquiert une telle chaleur qu'en tombant dans l'eau, il y prend la forme d'une toile d'araignée claire » [6]. Les miroirs de bois, revêtus de cuivre jaune, ont aussi « les plus grands effets ». « La chaleur obtenue à leur foyer est telle que l'on réduit l'amiante en verre jaunâtre, le talc en verre noir ». « Toutes les terres et les pierres y subissent la vitrification, les unes plus tôt, les autres plus tard » [6].

Une autre expérience qu'il convient de citer fut faite à la même époque. Des miroirs concaves de bois doré ou argenté, de 16 à 18 pieds de diamètre, et d'une courbure telle que les foyers soient à 12 ou 15 pouces de la surface réfléchissante, sont placés face à face, leurs axes de révolution étant dans le prolongement l'un de l'autre. Un charbon ardent entretenu à température élevée à l'aide d'un soufflet est placé au foyer d'un des miroirs. Il a été possible alors au foyer de l'autre miroir de faire partir de la poudre à canon ou d'allumer de l'amadou. Cette expérience, classique depuis, représente le principe même de la transmission et de la concentration de l'énergie provenant d'une source artificielle portée à haute température.

Une autre tentative digne d'intérêt est celle de M. de Buffon [7]. Ce savant, par la juxtaposition des images de nombreux miroirs plans de petites dimensions réussit à allumer du bois et à fondre des métaux à une distance de 200 pieds (65 m.), renouvelant ainsi l'expérience attribuée à Archimède.

Verres ardents. — Les miroirs ardents, étudiés particulièrement en France avant les verres ardents, présentent le défaut de renvoyer le rayonnement de bas en haut. Aussi, presque tous les essais systématiques de fusion et de traitement à haute température ont-ils été faits, à la fin du XVII^e siècle et au XVIII^e siècle, à l'aide de grandes

lentilles ou verres ardents qui concentrent vers le bas le rayonnement solaire. Les premiers instruments de cette espèce ont été réalisés d'une part pour l'expérience de Florence déjà citée et d'autre part en Allemagne par Tschirnhausen. Ce géomètre, membre associé de l'Académie des Sciences de France, y relate, en 1699, les résultats de ses travaux, que l'on peut trouver dans l'Histoire de l'Académie (1699). Tschirnhausen avait réalisé des lentilles (verres ardents de 3 pieds (97 cm.) de diamètre) avec lesquelles il obtient d'excellents effets ; il observe que les métaux s'échauffent dans leur masse avant de fondre et que les matières réfractaires comme les ardoises, les tuiles, la faïence, le talc, fondent plus rapidement et localement. Il observe aussi qu'il « est plus facile d'altérer par ce feu du soleil, les matières noires qui restent noires après échauffement, que les matières blanches qui restent blanches » [8]. Les observations, répétées de nombreuses fois, le conduisent à l'idée que le feu du soleil est en grande partie réfléchi par les corps blancs et, au contraire, entièrement conservé par les corps noirs ou sombres.

En 1702, commencent vraiment, en France, les travaux sur les verres ardents. Le Duc d'Orléans, Régent du Royaume, fait venir d'Allemagne un des grands verres ardents de Tschirnhausen et en permet, au Palais-Royal, l'usage à l'Académie. Homberg, médecin et chimiste du Duc d'Orléans fait les premières expériences sur l'or et l'argent. Geoffroy (1709) les continue sur le cuivre, le fer, l'étain, le mercure et les chaux (oxydes) de ces métaux.

Tous les travaux précédents manquent de systématique et sont rapidement arrêtés. Il faut en venir, après plus d'un demi-siècle, aux essais de Cadet, Brisson et Lavoisier [9], qui réitèrent, d'août 1772 à 1774, les expériences anciennes avec la lentille du Palais-Royal, une autre lentille de même origine que le Comte de la Tour d'Auvergne met à leur disposition, et une troisième lentille creuse et remplie d'esprit de vin construite par Trudaine.

Les lentilles de Tschirnhausen (verre du Régent et verre de M. de Louvois) ont un diamètre de 33 pouces et des courbures respectives de 12 et de 7 pieds de rayon. La lentille creuse fut construite, sur l'initiative de M. Trudaine, par la Compagnie Royale de Saint-Gobain (Saint-Gobin), de la façon suivante : deux glaces courbées forment deux portions de sphère de 8 pieds de rayon sur 8 lignes d'épaisseur, laissant entre elles un vide de 4 pieds de diamètre (1,30 m.) et de 6 pouces 5 lignes d'épaisseur.

L'ensemble fut ensuite monté sur un cercle de cuivre étanche et rempli d'esprit-de-vin dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'eau.

Lavoisier, après une étude minutieuse des qualités optiques de cette lentille, la fit monter sur un support orientable. Dans la plupart des essais effectués en 1774, la grande lentille creuse était con-

juguée avec une lentille de verre beaucoup plus petite destinée à diminuer la distance focale du système et, par conséquent, le diamètre de l'image solaire obtenue.

Avec le dispositif de Lavoisier, le fer est fondu très rapidement et le platine atteint son seuil de fusion. Ses essais sur le diamant et le charbon, soit à l'air, soit en « air méphitique » (azote), comportent la mise au point d'une technique de traitement des substances en vase clos par le rayonnement solaire. Il conclut d'ailleurs à une transformation du diamant, peut-être à une légère volatilisation mais non à une combustion en absence d'oxygène. Nous verrons, à la fin de ce mémoire, combien les idées de Lavoisier sur les recherches aux températures élevées produites par le rayonnement solaire peuvent s'identifier avec les conclusions qui résultent d'expériences récentes. C'est là d'ailleurs une preuve, à la fois, de l'intuition géniale de Lavoisier et aussi du peu d'intérêt que l'on a apporté à l'utilisation du rayonnement solaire entre la fin du XVIII^e^ siècle et ces toutes dernières années.

2° *Concentration du rayonnement solaire.*

Nous avons vu, dans l'historique de cet exposé, différentes réalisations de miroirs concaves et de lentilles permettant de concentrer, d'une façon plus ou moins parfaite, des quantités notables d'énergie.

Au XVIII^e^ siècle, d'après les travaux de Lavoisier, la lentille paraissait préférée, pour les recherches d'ordre chimique, au miroir de même ouverture. Cela tient au fait que, dans une lentille dont l'axe optique est orienté vers le soleil, on obtient la concentration du rayonnement de haut en bas et il est facile de traiter sur leur surface, les substances placées dans un récipient. Avec un miroir, au contraire, la concentration s'effectuant de bas en haut, il est beaucoup plus difficile de réaliser les mêmes traitements.

Les progrès de l'optique et les réalisations qu'ils ont permises (en particulier pour les besoins de la guerre) ont conduit à fabriquer de grands miroirs paraboliques de très grande ouverture et dont la concentration est suffisante. Le gain réalisé avec ces appareils, pour la réception de l'énergie solaire, est tel que l'on peut envisager, avec des rendements encore très élevés, une réflexion supplémentaire, avant ou après le miroir parabolique ; réflexion qui permet de placer le cône du rayonnement dans la position la plus adaptée aux traitements de substances reposant, par gravité, dans le fond d'un creuset.

Ces miroirs, de 2 à 3 m. de diamètre, récoltent, lorsque leur axe optique est dirigé vers le soleil, une énergie de plusieurs kilowatts. Ils peuvent être réalisés, soit par dépôt d'une couche mince d'argent sur un paraboloïde de verre, soit par d'autres méthodes qui permettent de supprimer le support de verre. Dans ce dernier cas, la surface d'argent est toujours très fragile.

Ces miroirs ont, en général, des caractéristiques voisines des suivantes :

	D	f	D/f	d
Miroir de projecteur . . .	2 m.	84,8 cm.	2,36	7,9 mm.
Miroir Straubel	2,50 m.	86 cm.	2,90	8 mm.

D = diamètre du miroir.
f = distance focale du miroir.
D/f = ouverture numérique.
d = diamètre de l'image solaire.

L'angle au sommet du cône lumineux issu du miroir dépasse, dans la plupart des cas, 100°.

Déterminons, à partir de la constante solaire aux confins de l'atmosphère, la température que l'on peut obtenir avec un appareil de 2 m. de diamètre et 84,8 cm. de distance focale. Le diamètre d de l'image, pour un miroir parabolique parfait, est égal au produit du diamètre apparent du soleil (en radian) par la distance focale. Le diamètre apparent moyen du soleil est sensiblement de 32′. Il varie peu car les variations saisonnières de la distance de la terre au soleil n'atteignent que 3,34 o/o de la distance moyenne. La densité énergétique du rayonnement étant inversement proportionnelle au carré de la distance du soleil à la terre, ses variations sont de l'ordre de 6,7 o/o de l'énergie moyenne.

On a donc un diamètre moyen d'image solaire, dans le cas envisagé précédemment, $d = 84{,}8 \times \frac{32}{60} \times \frac{\pi}{180} \# 0{,}79$ cm. Le diamètre D du miroir parabolique étant de 200 cm., la concentration d'énergie réalisée, égale au rapport de la surface réceptrice à la surface de l'image solaire sera de : $\left(\frac{200}{0{,}79}\right)^2 \# 64.000$. L'image réellement formée a une surface supérieure d'environ 20 o/o à la surface calculée (diamètre réel de l'image solaire supérieur de 10 o/o au diamètre théorique). La concentration expérimentale est donc de 50.000 ; d'autre part, nous avons calculé les coefficients d'absorption de miroirs de verre argenté et de miroirs d'aluminium aluminé. Nous avons également déterminé l'absorption totale de l'atmosphère pour une hauteur solaire de 60° ; cette absorption peut être prise de l'ordre de 25 o/o. Après réflexion sur un miroir argenté, il reste 66,5 o/o de l'énergie solaire rayonnée aux confins de l'atmosphère. Une réflexion secondaire sur un miroir en aluminium aluminé abaisse à 61 o/o l'énergie transmise.

Prenons, pour la constante solaire vraie, la valeur généralement

admise de 1,94 cal/cm²/min., soit 0,135 w/cm² ; nous pouvons obtenir, sur l'image solaire, une énergie $E = 0{,}135 \times 50\,000 \times 0{,}665 \times 0{,}49 \# 2\,200\ w$ dans le cas d'une seule réflexion sur un miroir de verre argenté, ce qui correspond à 4 400 w/cm².

Si l'on compare les valeurs précédentes à celles qui correspondent à l'émission spectrale énergétique du corps noir à différentes tempé

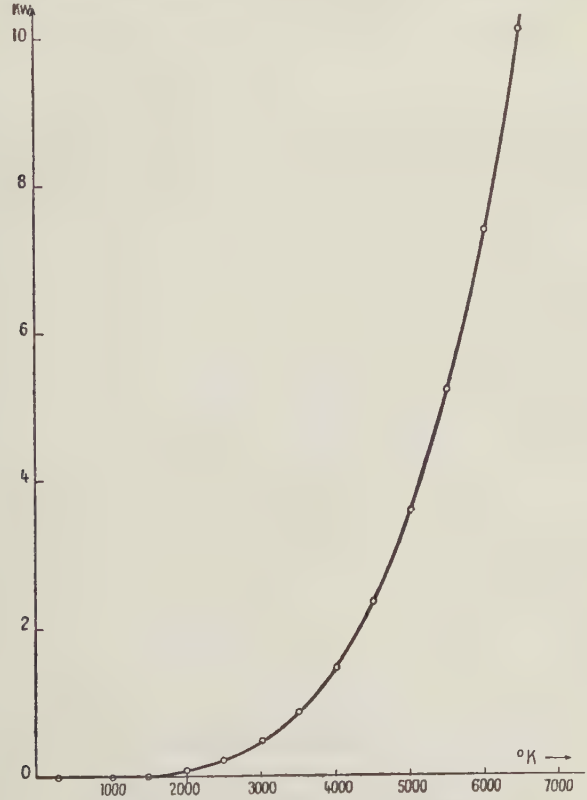


Fig 8. — Emission énergétique totale du corps noir pour différentes températures (par cm²).

ratures (fig. 8) et en admettant que le corps chauffé rayonne seulement par la surface réceptrice de l'énergie solaire, la température théorique obtenue pour des pertes calorifiques nulles devrait être de l'ordre de 5 300° K.

Dans le cas d'une réflexion sur un second miroir en aluminium aluminé, ou en verre argenté, l'absorption due à cette réflexion entraîne une diminution du rendement de 8 o/o. L'émission énergé-

tique totale du corps noir variant avec la quatrième puissance de la température, la température maximum théorique sera de l'ordre de 98 o/o de la température précédente, soit 5 200° K.

En réalité, pour cette réflexion secondaire, nous verrons qu'il est nécessaire, pour certains montages, de tenir compte de l'ombre portée par le miroir d'aluminium aluminé sur le miroir parabolique.

Les réalisations récentes de fours solaires

On a bien des fois suggéré, au cours du siècle dernier, d'utiliser l'énergie solaire en vue d'obtenir de la puissance. Des installations dans différentes parties du monde, notamment en Egypte, ont fonctionné pour fournir de la vapeur. Très récemment même, en U. R. S. S., l'énergie solaire reçue sur un miroir parabolique à facettes, de grandes dimensions, a permis de faire fonctionner une machine frigorifique. Toutes les applications précédentes présentent certainement un grand intérêt pour la transformation de l'énergie solaire en énergie mécanique. Elles ont néanmoins un défaut capital, celui du faible rendement inhérent au cycle thermique qui caractérise une machine à vapeur, même à haute pression. De plus, il semble peu logique d'utiliser le rayonnement solaire issu d'une surface portée à 6 000° K, pour obtenir les faibles élévations de température qu'exige la vaporisation de l'eau.

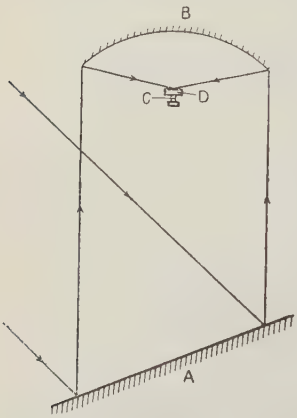


Fig. 9. — Montage utilisé par Willi M. Cohn pour la fusion de la zircone.

Bon nombre d'industries transforment les kilowatts dont elles disposent en calories de haute température par l'intermédiaire laborieux du courant électrique admis dans des résistances de divers types. Le rayonnement solaire, convenablement concentré, apporte ces calories sans l'intermédiaire de support, et cela pour des températures encore bien plus élevées que celles usuellement réalisées à l'aide du courant électrique.

Les fours solaires modernes sont néanmoins peu nombreux et de puissance relativement faible; ils sont tous à miroir parabolique et comportent une double réflexion permettant de chauffer en surface des corps fragmentés ou même pulvérulents.

Le dispositif réalisé par la firme Zeiss et utilisé par M. Cohn [10] donne une première solution de la question (fig. 9). Un grand miroir plan A suit les mouvements du soleil et renvoie ses rayons

sur un miroir parabolique (type Straubel) de 2,50 m. de diamètre et de 0,85 m. de distance focale. L'image du soleil a environ 8 mm. de diamètre. Nous avons vu précédemment la température très élevée (≠ 5 000° K) que ce dispositif permet d'atteindre et qui dépasse de beaucoup toutes celles que nous pouvons réaliser, sous la pression normale, par d'autres moyens. M. Cohn a obtenu, en un temps de chauffage très court, une zircone fondue claire et transparente.

En France, depuis Lavoisier et jusqu'à ces dernières années, il ne semble pas que des essais systématiques aient été entrepris pour produire de hautes températures.

En 1946, l'appui et les conseils du Directeur et des Astronomes de l'Observatoire de Paris et l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique, tant à la Commission de Chimie des Hautes Températures qu'aux laboratoires de Bellevue, nous ont permis de réaliser, à l'Observatoire de Meudon, un poste de chauffage solaire à hautes températures.

Deux miroirs de projecteurs de 2 m. de diamètre et de 0,85 m de distance focale (matériel récupéré en Allemagne) ont été achetés au Ministère de l'Armement par le C. N. R. S. Un miroir du même type examiné par M. Angot, de la maison Bréguet, qui a bien voulu nous communiquer ses résultats, a été trouvé d'excellente qualité. Nous avons pu nous rendre compte, sur les appareils installés à Meudon, que la dispersion du rayonnement autour de l'image solaire était très faible. Cette image, d'un diamètre sensiblement égal à 8 mm., possède une surface de 0,5 cm^2. La surface du miroir est de 3 m^2 ; le calcul indiqué précédemment nous montre que la température théoriquement atteinte serait de 5 300° K pour une constante solaire directe de 0,1 w/cm^2 et en tenant compte de l'absorption totale due à la réflexion sur la face d'argent et à la perte sur la face vitreuse placée du côté du rayonnement solaire.

Ces miroirs paraissaient donc pouvoir être utilisés pour la production, à leur foyer, de très hautes températures. Le montage des miroirs utilisés à Meudon, a été simplifié en utilisant comme support les projecteurs eux-mêmes dont les deux axes, perpendiculaires entre eux, permettent l'orientation de l'axe optique du miroir dans la direction du soleil. Pour suivre commodément ce dernier, un dispositif auxiliaire, d'axe optique parallèle à celui du miroir, a été monté latéralement sur la paroi du projecteur ; une lentille L de 1,20 m de distance focale forme sur un écran E, orientable et de position réglable, une image du soleil (voir fig. 10). Sur l'écran E se trouve un cercle noir à l'intérieur duquel doit être maintenue l'image solaire pour réaliser le parallélisme des axes de ce système optique et du miroir parabolique; la mise en place de l'image solaire sur l'écran E se fait, à des intervalles de temps très courts, par déplacement du projecteur à l'aide de ses commandes, en hauteur (H) et

en direction (D). Il est possible d'obtenir sans difficulté un réglage exact de l'axe du miroir parabolique à quelques minutes d'arc près.

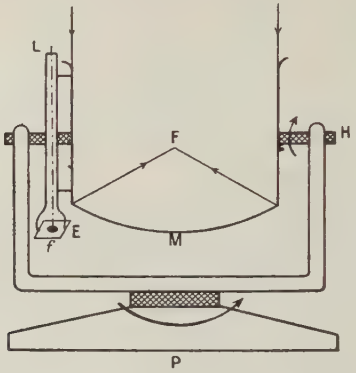


Fig. 10. — Orientation du miroir ; montage auxiliaire placé latéralement.

L'ouverture latérale du projecteur a été utilisée pour supporter trois crémaillères permettant de régler, suivant trois directions perpendiculaires, la position de la substance devant être placée au foyer.

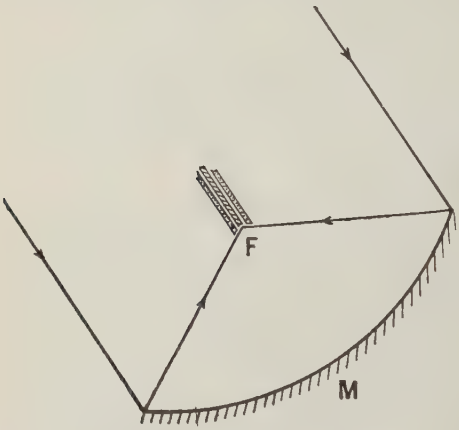


Fig. 11. — Concentration directe du rayonnement.

Pour l'étalonnage pyrométrique et quelques essais préliminaires de fusion d'oxydes, dont nous verrons plus loin les résultats, la substance est placée au foyer du miroir parabolique sans interposition de miroir secondaire (fig. 11). On obtient, dans ces conditions, le maximum d'énergie, mais il n'est possible de chauffer que des corps extrêmement réfractaires et compacts qui ne sont pas susceptibles de couler. Par contre, pour l'étalonnage pyrométrique avec corps noir de carbone, ce dispositif, comme nous le verrons, est particulièrement favorable.

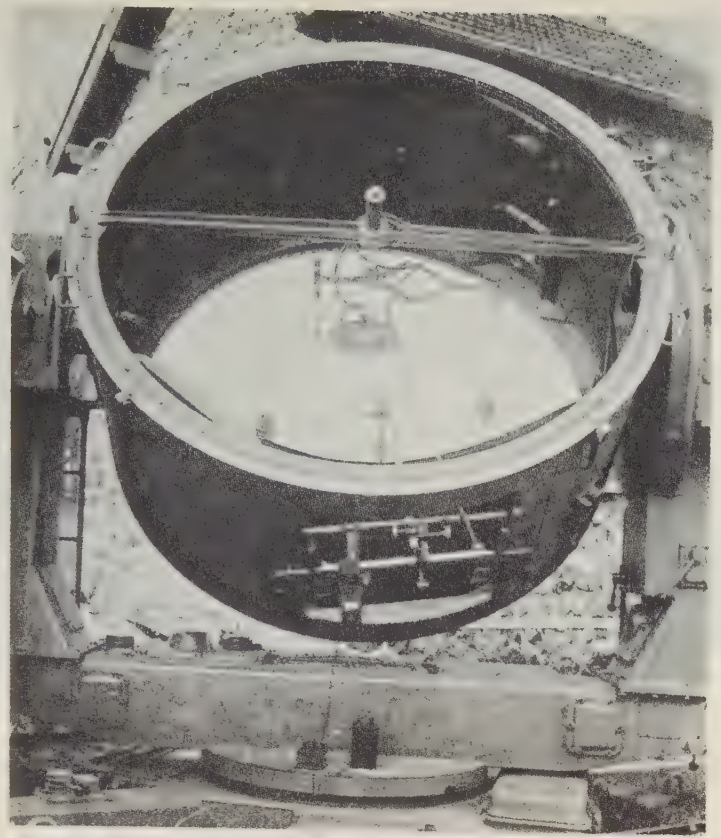


Fig. 14.
Vue générale du projecteur
et de son équipement.

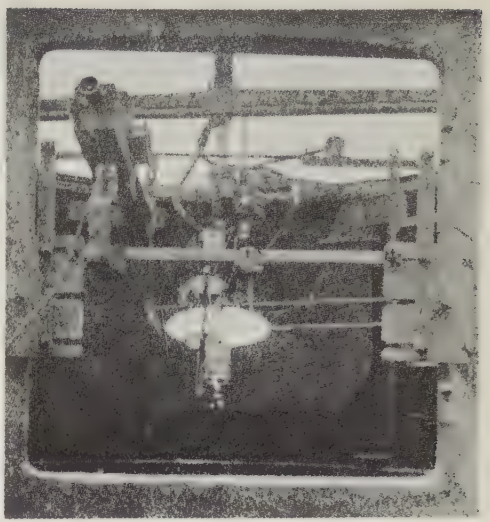


Fig 15.
Détail de l'installation.

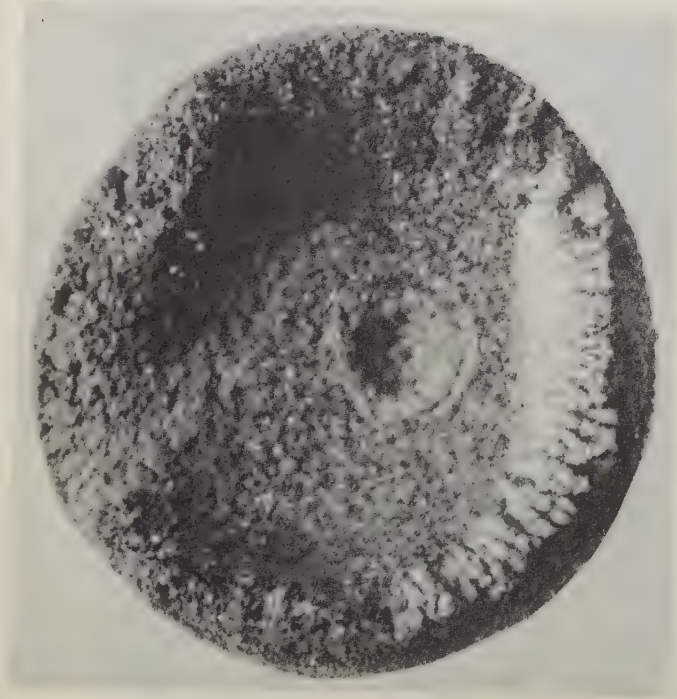


Fig. 19. — Houppes de graphite distillé.

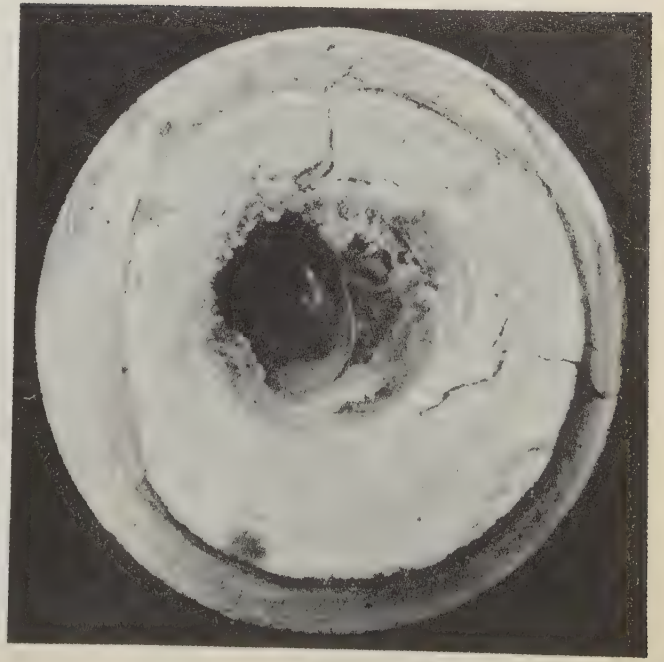


Fig. 21. — Thorine fondue au four solaire.

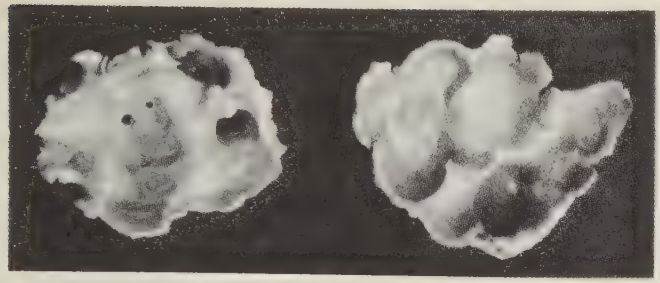


Fig. 22 — Zircone fondue au four solaire.

Fig. 23. — Alumine fondue au four solaire.

Dans nos essais de fusion, nous avons interposé sur le trajet du rayonnement convergent un miroir plan en aluminium aluminé de 45 cm. de diamètre. Ce miroir, qui renvoie les rayons convergents vers le bas, se trouve à environ 10 à 12 cm du plan focal et résiste parfaitement aux variations de température qu'entraîne la proximité des substances chauffées. Pour éviter le dépôt de substances volatilisées sur sa surface, un léger courant d'air est produit latéralement par un ventilateur. Le miroir réflecteur en aluminium poli anodiquement peut être soit perpendiculaire à l'axe optique du miroir parabolique, soit incliné par rapport à cet axe. Son inclinaison permet de redresser le cône de rayons convergents obtenu, dont l'axe est parallèle à la direction du soleil et fait, par conséquent, des angles variables avec la verticale. *L'interposition du miroir plan, même incliné, ne produit que des aberrations négligeables sur*

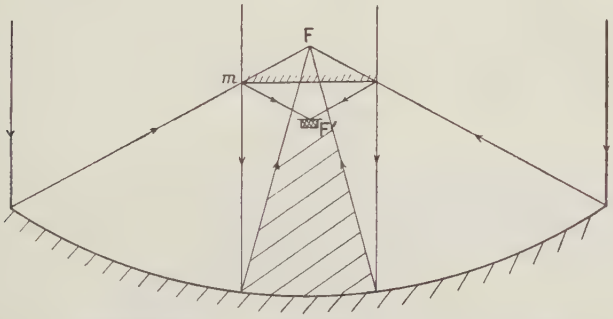


Fig. 12. — Détermination de l'ombre faite sur le miroir parabolique M par le miroir secondaire m ; m étant perpendiculaire à l'axe de M.

l'image finale. Le schéma (fig. 12) représente la position du miroir plan lorsqu'il est perpendiculaire à l'axe du miroir parabolique. Il fait dans ce cas, sur la surface apparente du miroir parabolique, une ombre de même surface que la sienne. La surface apparente du grand miroir est alors égale à $1 - \left(\frac{45}{200}\right)^2$ de sa surface initiale.

L'énergie reçue variant proportionnellement à la surface, et la température proportionnellement à la racine 4° de cette énergie, nous aurons en réalité une température calculée, sur le plan focal, de 5 130° K, alors que la température calculée, après réflexion du rayonnement sur deux miroirs, était de 5 200° K.

Lorsque le miroir mm' est perpendiculaire à l'axe du miroir parabolique, le creuset se trouve dans le cône d'ombre de mm' (fig. 12). Lorsque mm' est incliné par rapport à l'axe du miroir M, le creuset

situé au plan focal, peut sortir du cône d'ombre; il intercepte alors une partie du rayonnement convergent (fig. 13). Remarquons, toutefois, que l'énergie interceptée est très faible, car la distance du creuset au foyer primaire est relativement grande (20 à 25 cm.). Il n'y a donc pas lieu, même pour un miroir incliné, de tenir compte

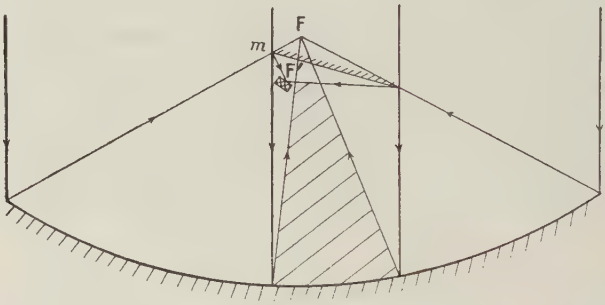


Fig. 13. — Détermination de l'ombre faite sur le miroir parabolique M par le miroir secondaire m ; m étant incliné sur l'axe de M.

de la diminution d'énergie résultant de la présence du creuset dans le cône de rayons convergents. Avec les données indiquées précédemment (miroir parabolique M de 2 m. de diamètre et 85 cm. de distance focale, miroir plan m de 45 cm. de diamètre) et en se fixant, comme condition supplémentaire, de maintenir le foyer à 8 cm. du second miroir, on trouve (fig. 13) que le rayon réfléchi mF′ fait avec l'axe du miroir M un angle de 27°,4. Si la hauteur solaire est égale à cet angle, qui représente une limite inférieure d'utilisation, le rayon extrême mF′ est horizontal.

Il est donc possible, par inclinaison du miroir secondaire et éventuellement par une légère inclinaison de la surface placée au foyer F′, d'envoyer sur celle-ci la totalité de l'énergie reçue sur le miroir parabolique, même si la hauteur solaire est de l'ordre de 30°.

La convergence et l'orientation des rayons réfléchis par le miroir secondaire étant convenables, il a été possible d'adapter un dispositif à substitution rapide sur les supports à crémaillère déjà utilisés précédemment. On voit (fig. 14) et (fig. 15) (planche I) le détail de ce dispositif qui permet, en particulier, l'élimination instantanée, hors du foyer, de la matière traitée ; l'axe de rotation des bras qui supportent les creusets est lui-même d'orientation réglable, de façon à rattraper, après chaque opération, la variation d'inclinaison de l'axe optique du grand miroir assujetti à suivre le soleil.

Des traitements de l'ordre de 1 à 50 g. de substance peuvent être faits sans interruption en substituant un creuset à l'autre.

Résultats obtenus

Nous avons effectué d'abord, par concentration directe du rayonnement (fig. 11), des mesures pyrométriques sur corps noir placé au foyer du miroir parabolique :

La zone réceptrice tournée vers le bas (fig. 16) est constituée par

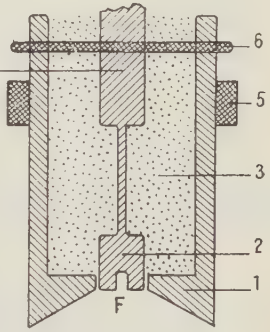


Fig. 16. — Surface réceptrice de graphite calorifugée latéralement par du noir de fumée.

F : Foyer de miroir.
1 : Paroi latérale de graphite.
2 : Bloc de graphite constituant le corps noir
3 : Noir de fumée calorifuge.
4 : Tige support de graphite.
5 : Mâchoire de fer.
6 : Tige de fer servant de support transversal.

l'extrémité d'une tige de graphite de 12 mm. de diamètre, percée d'un trou de 3 mm. de diamètre et 5 mm. de profondeur ; afin d'éviter les pertes calorifiques le long de la tige, celle-ci est réduite sur une longueur de 30 mm. à un diamètre de 2 mm. Le calorifuge latéral est du noir de fumée, contenu dans une pièce de graphite à fond conique, l'ouverture du cône étant un peu supérieure à l'angle solide

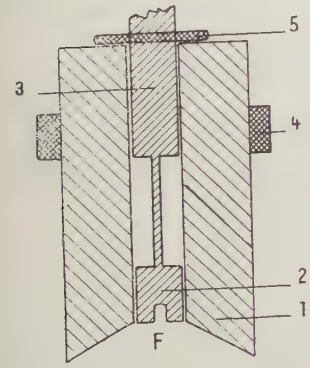


Fig. 17. — Surface réceptrice de graphite carolifugée latéralement par du charbon poreux

F : Foyer du miroir.
1 : Bloc de charbon poreux calorifuge.
2 : Bloc de graphite constituant le corps noir.
3 : Tige support de graphite.
4 : Mâchoire de fer.
5 : Tige de fer servant de support transversal.

du rayonnement convergent. Dans d'autres essais, une pièce conique en charbon poreux (fig. 17) dont la conductibilité calorifique est

très faible, remplace le calorifuge latéral de noir de fumée et la pièce de graphite qui le supporte.

Le rayonnement, renvoyé à angle droit par un prisme de verre placé à 25 cm. au-dessous du plan focal, est reçu latéralement par un pyromètre à disparition de filament (Ribaud). *La température du fond du corps noir dépasse largement 3 000 °C., limite de la graduation du pyromètre.* On peut l'estimer à 3 200° à 3 300° C, soit environ 3 500° K.

Très rapidement, la surface du graphite se creuse sans combustion

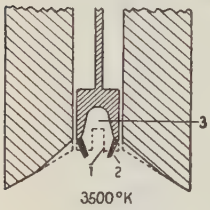


Fig. 18. — Schéma de cavitation du graphite ; formation de houppes latérales de graphite distillé.

1 : Position du corps noir avant le chauffage.

2 : Graphite distillé.

3 : Cavité créée dans le graphite par l'action du rayonnement solaire.

(fig. 18) et l'on observe, sur les bords de la tige centrale, la formation de houppes de graphite atteignant 5 à 6 mm. de longueur et formées de cristaux très fins (fig. 19) (planche II).

L'orientation vers le bas de la surface réceptrice et du cône qui la protège latéralement atténue la combustion de cette surface et de celle du graphite sublimé.

Lorsque la tige de graphite n'est pas calorifugée latéralement, la combustion l'emporte sur la cavitation due à l'action locale du rayonnement solaire (fig. 20) ; de plus, du fait des pertes latérales d'énergie, la température du centre de la tige est notablement plus faible et la distillation est certainement moins rapide. Dans les essais précédents, qui ont duré en moyenne 5 minutes, la volatilisation du graphite est certainement responsable de la température relativement peu élevée, 3 200° C, obtenue, si on la compare à la température théorique calculée 5 200° K.

En effet, la tension de vapeur du graphite, de 1/100 de millimètre à 2 300° [11] croît beaucoup à partir de cette température ; à 3 200° C, d'après les valeurs indiquées dans le tableau IX, on aurait 240 mm. de mercure. La tension de vapeur serait égale à la pression atmosphérique à 3 417° [12] ou à 3 917° [13].

D'autres résultats obtenus par Lummer [14] sont assez analogues à ceux de Kohn [13].

Dans aucun cas, il n'a été obtenu de graphite fondu. Le point triple du carbone est situé d'ail-

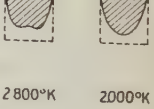


Fig. 20. — Tige de graphite chauffée au four solaire sans calorifuge.

a) vers 2 800° ;

b) vers 2 000°.

leurs, suivant les auteurs, à 3 800° K (P = 1 kg.) [14], 3 850° K (P = 2 à 9 kg.)[15], 3 930° K (P = 3,8kg.)[16], ou 4 000° K (P = 100 kg.) [17].

Tableau IX

Tensions de vapeur du graphite.

D'après Thiel et Ritter [12] :

T° K	3 700°	3 490°	3 250°	2 935°	2 375°
t° C.	3 417°	3 217°	2 977°	2 658°	2 102°
Tension de vapeur (mm)	760	240	120	20	0,04

D'après Kohn [13] :

T° K	4 190°	4 137°	4 117°	4 081°	4 052°	4 015°
t° C	3 917°	3 864°	3 844°	3 808°	3 779°	3 742°
Tension de vapeur (mm)	760	608	509	380	327	243

Les autres essais effectués à Meudon sont faits avec le montage représenté figures 13, 14 et 15.

Il est possible alors de traiter des matières fragmentées ou même des poudres fines. Nous avons trouvé, dans la silice fondue, une matière de choix pour contenir les substances soumises au rayonnement solaire ; pratiquement infusible jusqu'à des températures dépassant 1 400° C, elle résiste parfaitement, du fait de sa faible dilatation, à des variations très brutales de températures. De plus, lorsqu'elle a été préalablement fondue, le rayonnement solaire qu'elle est susceptible d'absorber, est limité à des réflexions sur les faces. Une partie infime de l'énergie transmise ou réfléchie est absorbée à l'intérieur même de la silice. Il en résulte que, même dans le plan focal du dispositif de Meudon, il est assez difficile de fondre une pièce de silice vitreuse de dimensions notables. Par contre, la fusion de cette même silice vitreuse ou de quartz réduits en poudre fine (tamis 200) s'obtient aisément, car de nombreuses réflexions s'effectuent dans la masse pulvérulente.

Un sable naturel de quartz pur, dont les grains ont des dimensions plus importantes (0,5 mm. à 1 mm.) que celles de la poudre précédente, est déjà plus difficile à fondre.

En résumé, le verre de silice peut servir à contenir des substances pulvérulentes extrêmement réfractaires sans être lui-même porté à la fusion. Il est donc particulièrement indiqué pour la réalisation des différents récipients (creusets, ballons, tubes, nacelles) destinés à permettre les opérations les plus diverses dans le rayonnement solaire.

Fusion des oxydes a l'air libre

Thorine (ThO_2). — La thorine, dont le point de fusion est probablement supérieur à 3 000° C [18], était sous forme d'une poudre très dense et, dans certains essais, de blocs frittés au préalable. Après une minute de traitement au foyer secondaire F', on obtient la fusion de 1/2 cm³ environ de thorine; le produit, après refroidissement, se présente sous forme d'une masse transparente légèrement rose, qui raye le verre (fig. 21) (planche II). Pendant le traitement à haute température la volatilisation de la thorine est relativement peu importante.

Zircone (ZrO_2). P. F. 2 680° C $\pm$ 20° [19]. — La fusion de la zircone au four solaire a été réalisée d'abord par M. Cohn en 1935.

Cet auteur avait préalablement tenté la même opération au four cathodique. Le temps de chauffage était très long et le produit obtenu, de couleur foncée, contenait de grandes quantités de zirconium métallique (1).

L'expérience de M. Cohn au four solaire est effectuée très rapidement. La zircone comprimée et frittée au préalable est sous la forme d'une tige qui monte progressivement vers le foyer du miroir; après 30 secondes, il se produit la fusion de l'extrémité de la tige, en même temps qu'une « violente ébullition » et un dégagement de fumées blanches; peu à peu toute la masse entre en fusion et, après refroidissement, reste sous la forme d'un « verre » transparent de teinte jaunâtre.

Cette zircone fondue est extrêmement dure (8 à 9 à l'échelle de Mohs), et résiste à l'attaque des acides et des bases.

Il semble, d'après M. Cohn, qu'elle se dévitrifie assez facilement.

Nos essais de fusion de zircone au four solaire ne donnent pas les mêmes résultats que ceux qu'obtient M. Cohn.

Dans tous les cas, nous avons employé une zircone purifiée au point de vue des éléments communs, mais contenant néanmoins 1 o/o de celtine (oxyde de celtium ou de hafnium CtO_2). M. Cohn ne donne pas de précision à ce sujet.

La fusion de la zircone au four solaire de Meudon est effectivement réalisée très vite; en une minute, une dizaine de grammes de zircone sont fondus, mais nous n'obtenons, en aucun cas, de zircone transparente. Le produit obtenu ne se fendille pas au refroidissement malgré le caractère polymorphique de cet oxyde: il est très dur, possède une résistance mécanique plus grande que celle de la thorine fondue, mais il est blanc et opaque (fig. 22) (planche III). Son examen

(1) L'action réductrice des rayons cathodiques, mise en évidence par cette expérience sur la zircone, ne suffit pas pour dissocier la thorine qui reste claire à la fusion.

en lame mince entre nicols croisés révèle une anisotropie cristalline faible, mais indiscutable.

Magnésie (MgO). P. F. 2 800° C [20]. — La magnésie en poudre (tamis 200) est fondue assez rapidement, mais superficiellement, par suite d'un départ relativement important de magnésie sublimée. Il faut noter toutefois que la volatilisation de la magnésie paraît, à température égale, très inférieure, dans les conditions de l'expérience (milieu oxydant), à celle que l'on peut observer en milieu réducteur. Il se produit alors, dans ce cas, une réduction de la magnésie et la formation de vapeurs de magnésium qui réagissent, à plus basse température, sur les gaz ambiants pour redonner de la magnésie. La magnésie, au cours du chauffage, surtout si elle est initialement sous la forme d'un bloc fritté, se fendille facilement. Rappelons que son coefficient de dilatation (20,5. 10^{-6} à 1 600° C) est notablement supérieur à celui des autres oxydes réfractaires.

Glucine (GlO). P. F. 2 570° C [20] [21] ou 2 530° C $\pm$ 30 [22]. — Cet oxyde blanc est assez facilement fondu, mais ne se rassemble pas en culot compact. Les petites tiges de glucine soudées les unes aux autres que l'on obtient sont blanches, très dures et mécaniquement extrêmement solides. L'utilisation de la glucine fondue serait à envisager pour la fabrication des creusets.

Chaux (CaO). P. F. 2 580° C [23]. — De même que la glucine, la chaux, qui est facilement fondue, donne des fragments soudés les uns aux autres et ne paraît pas mouiller, comme le fait la zircone ou la thorine, le produit non fondu. La chaux fondue est translucide, blanc jaunâtre, probablement par suite de la présence de faibles traces de fer.

Oxyde de chrome (Cr_2O_3). P. F. 2 275° C $\pm$ 25 [24] ou 2 435° C [25]. — L'oxyde de chrome fond d'autant plus aisément que son pouvoir émissif est élevé et son point de fusion relativement bas. En fragments d'une certaine épaisseur, il est noir verdâtre à aspect métallique ; réduit en poudre, il est vert foncé. C'est un produit dur et résistant mécaniquement.

Alumine (Al_2O_3). P. F. 2 050° C [20]. — Le point de fusion relativement bas de l'alumine permet la fusion, en moins de 30 secondes, d'une surface notablement supérieure à celle de l'image solaire au plan focal. Le produit obtenu est dur et mécaniquement très solide (fig. 23) (planche III).

Oxyde de titane (TiO_2), P. F. 1 800° C [26] ou 1 855° C [23]. — L'oxyde de titane, blanc initialement, noircit à la fusion, même en milieu oxydant, probablement par suite d'une dissociation ; la reprise de poids qui accompagne, à basse température, la décoloration par fixation d'oxygène, est néanmoins très faible.

Oxydes de terres rares. — Tous les oxydes de terres rares, y compris l'oxyde cérique CeO_2, sont rapidement fondus.

L'oxyde de lanthane est blanc; celui de cérium blanc jaunâtre; l'oxyde de néodyme est violet; l'oxyde de praséodyme, qui fond à l'état Pr_2O_3 et non sous forme de peroxyde, est vert très foncé; l'oxyde de samarium est couleur chamois; celui de gadolinium, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, est légèrement rougeâtre, par suite, peut-être, de la présence d'une teneur très faible d'impuretés; l'oxyde d'erbium est rouge carmin; l'oxyde de terbium Tb_4O_7, coloré à froid en marron très foncé, se décolore à l'état solide, pendant le chauffage, par perte d'oxygène, en donnant Tb_2O_3, puis fond sous la forme d'une masse brun clair; l'oxyde d'ytterbium, comme celui d'yttrium, reste blanc à la fusion.

Différents mélanges binaires d'oxydes très réfractaires ont été également préparés et sont en cours d'étude.

Fusion de métaux

Deux essais préliminaires ont été faits sur la fusion du molybdène et du chrome métalliques, en atmosphère confinée. Le rayonnement solaire pénètre dans une coupelle obturée dans sa partie supérieure par un disque de quartz de 8 cm. de diamètre.

Le chrome est facilement fondu; le molybdène, par suite de la volatilité de son oxyde, n'a pu être traité que peu de temps, l'appareil n'étant pas étanche. La glace de quartz est rapidement obscurcie et le molybdène n'est fondu que superficiellement.

Nous nous proposons de refaire ces essais dans un appareil étanche.

Signalons enfin que la fusion du fer est extrêmement rapide; une masse de fer d'une trentaine de grammes est portée au delà de son point de fusion en moins de 20 secondes.

Concentration de grandes quantités d'énergie solaire

Le problème de l'utilisation de l'énergie solaire en vue de la production d'énergie mécanique, par l'intermédiaire d'un cycle thermique, a été pratiquement résolu dans différents montages, avec des surfaces réceptrices assez importantes. Par contre, la puissance obtenue à hautes températures par concentration d'énergie solaire semble, jusqu'à présent, limitée par la surface même des miroirs paraboliques utilisés; cette surface, qui n'excède pas quelques mètres carrés, ne peut être beaucoup augmentée sans de grandes difficultés de réalisation. Rappelons, néanmoins, que les concentrations théoriques obtenues donnent un excédent de puissance considérable pour réaliser la fusion ou la volatilisation des substances les plus réfractaires.

Si l'image focale, dont le diamètre est proportionnel à la distance focale du système, était de plus grande surface, les pertes latérales et inférieures, par conductibilité calorifique de la substance, deviendraient proportionnellement bien plus faibles. De plus, la profondeur d'action du rayonnement solaire serait plus grande. Avec les images de faible diamètre et les grandes ouvertures utilisées dans les miroirs paraboliques décrits précédemment, un tassement de la substance ou sa fusion peuvent provoquer des déplacements de la surface chauffée de l'ordre de quelques millimètres à 1 cm. ; l'énergie reçue au centimètre carré décroît alors beaucoup et le traitement des substances ne peut s'effectuer en profondeur ; il en résulte une surface de fusion très inégale et comportant des zones épaisses et des zones minces qui ne peuvent fondre simultanément ; cet inconvénient serait très diminué, si l'on pouvait augmenter notablement les dimensions de l'image solaire.

Les considérations précédentes montrent tout l'intérêt qu'il y aurait à augmenter les dimensions du système récepteur, non seulement pour obtenir de très hautes températures sur des surfaces notables, mais aussi pour traiter ou préparer, en l'absence de tout combustible, des substances variées (métaux, oxydes) susceptibles d'une utilisation pratique.

CONCLUSION

Depuis plus d'un siècle les expériences sur la concentration du rayonnement solaire pour produire de hautes températures étaient abandonnées.

L'expérience américaine et les nôtres succèdent directement à celles de Lavoisier, effectuées en 1774. Le programme de recherches que nous pouvons envisager, les prévisions que l'on peut faire sur l'évolution de la chimie par chauffage solaire découlent directement de réflexions de Lavoisier sur l'utilisation du feu produit par les verres ardents [9] :

« L'action de ce feu, supérieur à celui que nous employons dans « nos laboratoires, n'a encore été appliquée qu'aux substances métalli- « ques ; il n'a point été fait d'expériences suivies sur les terres, les « pierres, les mines et sur une infinité de substances minérales. « Encore le peu d'expériences qui nous ont été transmises a-t-il été « fait à l'air libre, sans qu'on ait apporté aucune variété dans les pro- « cédés. Les expériences par le verre ardent offrent donc une carrière « toute nouvelle à parcourir. On s'en convaincra de plus en plus par « les réflexions qui suivent.

« Le feu que les chimistes ont coutume d'employer ne peut s'allu-

« mer ni subsister dans le vide; l'air est un agent nécessaire à sa « conservation. Le feu du verre ardent offre à cet égard un très grand « avantage : il peut pénétrer sous le récipient de la machine pneu- « matique, et l'on peut, par son moyen, faire des calcinations et des « combinaisons dans le vide.

« On ignore si le cristal de roche est absolument fixe au feu du « verre ardent, mais il est probable qu'il y résiste; voilà donc une « matière avec laquelle on pourra construire des appareils distilla- « toires et sublimatoires, à l'aide desquels on pourra rassembler les « vapeurs et la fumée qui s'élèvent dans presque toutes les opéra- « tions faites au miroir ardent. Cette même substance fournira des « creusets dans lesquels on pourra observer tous les progrès de « chaque expérience.

« Enfin le verre ardent pourra servir à porter le feu le plus violent « jusque dans le sein des fluides, et il en résultera encore un genre « d'expériences absolument neuf. »

BIBLIOGRAPHIE

[1] Paul Couderc. — Pourquoi les étoiles brillent. *Conférences du Palais de la Découverte* (6 mars 1943).

[2] Ch. Maurain. — *Etude pratique des rayonnements solaire, atmosphérique et terrestre.* Gauthier-Villars (1937).

[3] J. Sanson. — *Bulletin des Engrais*, 19e année, n° 282 (janvier 1947).

[4] P. Jacquet et L. Capdecomme. — *Nature*, **141** (1938), 752.

[5] L. Capdecomme et P. Jacquet. — *C. R. Ac. Sci.*, **204** (1937), 1415-1417.

[6] Duchesne et Macquer. — *Dictionnaire de l'Industrie chimique*, II.

[7] Buffon. — *Supplément à l'Histoire Naturelle Générale et Particulière.* I, Imprimerie Royale (1774).

[8] Macquer. — *Dictionnaire de Chimie*, II.

[9] Œuvres de Lavoisier recueillies par S. Ex. le Ministre de l'Instruction Publique, tomes I à VI. Paris, Imprimerie Impériale.

[10] Willi M. Cohn. — *Trans. Electrochem. Soc.*, **68** (1935), 574-580.

[11] Lebeau et Picon. — *C. R. Ac. Sci.*, **178** (1924), 1171; **179** (1924), 264.

[12] Thiel et Ritter. — *Z. Anorg. Chem.*, **132** (1923), 125 et 153; *Ber.*, **155** (1932), 28 et 44.

[13] Kohn. — *Z. Physik*, 3 (1920), 143.

[14] Lummer. — *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur.* F. Vieweg und Sohn, Braunschweig (1914).

[15] Ryschkewitsch. — *Z. Elektrochem.*, **27** (1921), 57 et 445; **28** (1922), 59 et 185; **31** (1925), 54; **32** (1926), 42.

[16] Rochan Zaer. — *Thèse*, Paris (1935).

[17] J. Basset. — *Brennstoff Chemie*, **23** (1942), 127.

[18] O. Ruff, F. Ebert et H. Woitinek. — *Z. Anorg. Chem.*, **180** (1929), 252.

[19] P. Clausing. — *Z. Anorg. Chem.*, **204** (1932), 33.

[20] O. Ruff. — *Chimie et Industrie*, **35** (1936), 258.

[21] H. Wartenberg et H. Werth. — *Z. Anorg. Chem.*, **190** (1930), 178.
[22] H. Wartenberg et H. J. Reusch. — *Z. Anorg. Chem.*, **207** (1932), 5.
[23] H. Wartenberg, H. J. Reusch et E. Saran. — *Z. Anorg. Chem.*, **230**, (1937), 257.
[24] Bunting. — *Bur. Standards S. Research*, **6** (1931), 947.
[25] H. Wartenberg et K. Eckhardt. — *Z. Anorg. Chem.*, **232** (1937), 179.
[26] E. Junker. — *Z. Anorg. Chem.*, **228** (1936), 97.

SOLVATATION ET GONFLEMENT DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES

Par P. CLÉMENT

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail comprend deux parties :

1° Une étude du mécanisme du gonflement et de la dispersion des polymères cellulosiques.

Des mesures systématiques de l'action de différents mélanges binaires sur la cellulose ou ses dérivés confirment l'établissement de réactions de solvatation lorsque l'un des constituants au moins, exerce un pouvoir de dispersion. Ces réactions sont indépendantes du degré de dispersion réalisé (gonflement intraréticulaire, gélatinisation, coacervation, solubilisation). Leur développement est conditionné par la polarité et l'état d'association des chaînes polymérisées.

2° Une étude de la nature des réactions de solvatation.

La spectrographie infra-rouge renseigne sur la formation des associations réalisées entre le polymère et un agent de dispersion dans le cas des associations dipolaires du type « liaison hydrogène ». Elle permet également d'émettre quelques hypothèses sur la structure électronique des groupements esters du nitrate de cellulose.

PREMIÈRE PARTIE

I. — INTRODUCTION

Les hauts polymères, dont l'étude constitue à l'heure actuelle une partie très importante de la chimie, sont remarquables aussi bien par leurs possibilités d'application que par l'intérêt qu'ils présentent du point de vue physico-chimique.

Leur caractère polymérisé leur confère, en effet, des propriétés très spécifiques qui leur ont valu d'être désignés généralement sous le terme assez impropre de « matières plastiques » pour la seule raison que, dans un grand nombre d'applications pratiques, ces composés peuvent présenter au cours de leur fabrication ou de leur manipulation une plasticité plus ou moins prononcée. Ces états plastiques répondent cependant à une définition plus précise lorsqu'on envisage un haut polymère sous différents états qui se distinguent non pas par leur constitution ou leurs propriétés chimiques proprement dites, mais plutôt par des modifications dans leur structure physique intime sous l'influence complexe de plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, il est admis depuis quelque temps que des *réactions de solvatation* sont, dans de nombreux cas, responsables des différents aspects colloïdaux des dérivés polycondensés pour lesquels on croit distinguer une certaine continuité dans les états de gonflement depuis l'état agrégé sous forme amorphe ou cristalline jusqu'à l'état dispersé en passant par des formes intermédiaires de dispersion (gélatinisation, coacervation).

II. — GONFLEMENT DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES

Les réactions de gonflement sont conditionnées par le caractère morphologique de la cellulose ou de ses dérivés.

Il a été établi, depuis les recherches de Ambronn, Haworth, Meyer et Misch, que les macromolécules linéaires de cellulose native constituent un ensemble assez bien ordonné suivant un système cristallin monoclinique, mais il apparaît que ce motif cristallin n'est pas respecté dans tous les domaines du matériel cellulosique qui présente égale-

ment des zones « amorphes » dues à un assemblage plus désordonné des macromolécules. Les régions cristallines et amorphes ne sont pas absolument distinctes puisqu'une même molécule peut participer à l'édifice cristallin ou aux zones de désordre si elle se trouve enchevêtrée avec d'autres molécules sur une partie quelconque de sa longueur (fig. 1). Cette structure semi-cristalline de la cellulose, due uniquement à une impossibilité d'assemblage parfaitement régulier de molécules de grandes dimensions sous la seule action des forces intermoléculaires, se retrouve aussi bien pour les dérivés de substitution de la cellulose (pour lesquels les zones amorphes tendent à prédominer), que pour la majorité des composés à molécules linéaires polaires de degré de polymérisation élevé. Elle caractérise d'ailleurs toutes les substances dites « *fibreuses* » par opposition aux *plastomères* et *élastomères* pour lesquels les propriétés cristallines sont en général moins développées.

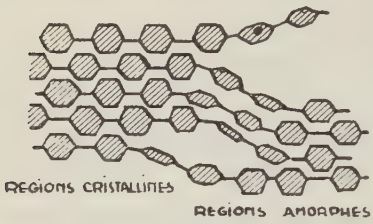


Fig. 1. — Microstructure de la cellulose.

Il est vraisemblable que les forces de cohésion, qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin des substances polymérisées, se font sentir également dans les domaines amorphes, mais avec des intensités d'autant moins élevées que les distances intermoléculaires sont plus importantes.

Dans le cas particulier de la cellulose, des données récentes de la spectrographie de diffraction des rayons X (Mark) (1) ou d'absorption dans l'infrarouge (Ellis et Bath) (2) justifient l'existence d'une coordination entre les oxhydriles alcooliques d'une même chaîne ou de plusieurs chaînes voisines ; aussi les domaines cristallins doivent-ils être considérés comme étant formés d'un assemblage de feuillets macromoléculaires accolés dont l'origine est due à une cohésion importante entre les molécules coplanaires des plans réticulaires 002 (fig. 2).

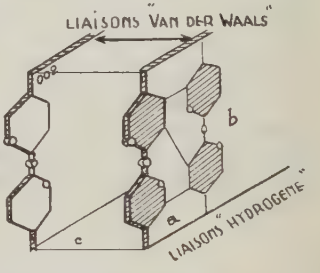


Fig. 2. — Maille cristalline de la cellulose.

Plusieurs types de gonflement ont été proposés pour justifier les réactions d'absorption observées pour les polymères cellulosiques. La constitution rappelée ci-dessus se prête, en effet, à des actions de deux natures que l'on peut résumer ainsi :

a) *Gonflement intraréticulaire*, pour lequel le réactif pénètre entre les molécules cellulosiques des régions les plus cristallines.

b) *Gonflement extraréticulaire*, pour lequel le réactif ne pénètre que dans les régions les moins organisées (Katz) (3), (Champetier) (4).

Ces deux modes de gonflement sont prouvés expérimentalement par la spectrographie de rayons X puisque les gonflements intraréticulaires tendent à détruire ou désordonner les régions cristallines au profit des régions amorphes ; seuls les gonflements extraréticulaires augmenteront l'importance des zones non cristallines sans toutefois altérer profondément les caractéristiques du réseau cristallin.

Les conséquences physico-chimiques de ces phénomènes d'absorption sont, en pratique, les suivantes :

1° La pénétration d'un réactif dans les seules régions amorphes du polymère se traduira par un simple gonflement sans altération profonde de structure. Ce cas est réalisé lorsque le réactif présente une affinité peu marquée pour le polymère qui conserve une structure du type « gel ».

2° Lorsque le gonflement est intraréticulaire, l'introduction du réactif entre les chaînes cellulosiques a pour conséquence profonde, non seulement de modifier l'édifice cristallin (et a fortiori les zones amorphes), mais de communiquer à l'ensemble du polymère certaines propriétés plastiques que l'on peut attribuer en première approximation à une possibilité de glissement des macromolécules les unes le long des autres sous l'action d'une contrainte extérieure. Le gonflement ainsi obtenu s'identifie alors avec une *gélatinisation*, une *coacervation* ou même une *dispersion* et, dans ce dernier cas, les molécules acquièrent une individualité totale sous l'action d'un solvant. Nous verrons cependant que certaines molécules actives, de petites dimensions, peuvent causer un gonflement de nature intraréticulaire sans modifier sensiblement la structure macromoléculaire.

3° Il est enfin permis de faire entrer dans la catégorie des gonflements, les changements de structure obtenus en modifiant les conditions de « recristallisation » du polymère dont les molécules supposées dispersées, reconstituent un réseau différent du réseau initial comme dans le cas des phénomènes de *plastification* et d'*inclusions*.

III. — DÉFINITION DES RÉACTIONS DE SOLVATATION

L'activité des molécules susceptibles de créer une action de dispersion quelconque est reliée à leurs caractères chimiques ou à l'établissement de forces d'attraction qui favorisent la migration des molécules de l'agent de gonflement dans le réseau polymérisé.

La chimie organique offre de nombreux exemples de composés d'addition réalisés entre des composés de nature quelconque. Les hauts polymères ne présentent aucune exception à ces *réactions* dites de *solvatation* que l'on peut définir comme la « manifestation, entre deux molécules, d'une interaction d'intensité suffisante pour que l'ensemble des deux composés réponde à la formule d'un composé défini dans un certain domaine de stabilité ». Dans le cas des composés macromoléculaires, cette définition s'applique à deux possibilités de solvatations :

a) Interactions du type *polymère polymère*, développées entre les macromolécules elles-mêmes.

b) Interactions du type *polymère-solvant*, responsables des différents modes de gonflement envisagés plus haut.

La présente étude vise à relier quelques états physicochimiques caractéristiques de dérivés polymérisés du type cellulosique aux réactions de solvatation que l'on peut constater en présence d'agents de gonflement ou de dispersion.

IV. — PROCÉDÉS D'ÉTUDES ANTÉRIEUREMENT UTILISÉS

Les réactions d'addition des polymères cellulosiques ont suscité un grand nombre de recherches que l'on peut classer approximativement en trois catégories, suivant les méthodes d'investigation :

A. — Méthodes analytiques

La fixation d'un composé par le dérivé cellulosique est déterminée par un procédé analytique direct.

1° *Absorption d'un seul constituant.*

Les affinités d'un composé chimique quelconque (liquide ou gazeux) pour le dérivé cellulosique sous forme solide (fibres, films, masses plastiques, etc.) sont mesurées directement, après avoir laissé l'équilibre s'établir entre les deux phases en présence.

Nous citerons, par exemple, les déterminations de la fixation de l'eau sur différents composés cellulosiques, effectuées par Sheppard et Newsome (5), Demougin (6), ou l'étude des actions de différents agents de gonflement ou gélatinisants par Bain, Bark et Good (7), Jenkins, Bennet et Rubinstein (8).

2° *Absorption d'un système de deux constituants.*

Le polymère cellulosique est soumis à l'action d'un composé actif lui-même dissous dans un solvant qui peut avoir, vis-à-vis du polymère,

une réactivité plus ou moins profonde. Ce procédé analytique a été appliqué, à quelques variantes près, par Knoevenagel (9), Desmaroux (10), Mardles (11), Hess, Tomonari et Trogus (12), Wilson et Miles (13), Meunier (14), ainsi que par Desmaroux, Petitpas, Mathieu et Vandoni (15).

Une étude parallèle peut être réalisée lorsque le constituant à étudier est dissous dans un solvant convenable et possède une tension de vapeur suffisante pour agir sous cette forme sur le dérivé cellulosique. Il apparaît dans ce cas que si le solvant auxiliaire est doué d'une tension de vapeur non négligeable, il exerce à son tour une certaine influence sur le gonflement du haut polymère. Ces mesures en phase vapeur constituent une partie des travaux de Desmaroux et Petitpas (16) concernant la gélatinisation des nitrates de cellulose par des agents à fonctions cétoniques ou des esters d'alcoyle.

Corrélativement, les changements de structures consécutifs au gonflement du composé cellulosique sont décelés par l'examen des diagrammes de diffraction X (Hess (17), Trillat (18), Mathieu (19)) ou par des variations des propriétés anisotropiques du haut polymère au cours de la combinaison d'absorption (Katz (20), Derksen et Hess (20), Dobry et Duclaux (21), Perrier et Mathieu (22), Kratky et Saïto (23).

B. — Mesures en relation avec les variations d'énergie libre

Ces mesures se rattachent plus ou moins directement à des variations d'énergie libre d'un système polymérisé sous l'influence d'un phénomène de dispersion. L'énergie libre est définie par la formule de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dans laquelle :

ΔH changements enthalpiques au cours du gonflement,
ΔS variations entropiques du système colloïdal.

Les théories thermodynamiques développées simultanément par Meyer (24), Schultz (25), Huggins (26), Flory (27), Doty (28) et Gee (29), permettent d'atteindre les variations d'énergie libre d'un composé macromoléculaire par des procédés osmométriques et viscosimétriques ainsi que par des déterminations de poids moléculaires moyens. Les écarts apportés au cours de la dispersion aux valeurs de l'énergie libre peuvent être reliés en particulier à l'influence des milieux de dispersion sur les viscosités des solutions, cette influence nécessitant la définition d'une viscosité spécifique indépendante du solvant (Duclaux), ou sur les valeurs des pressions osmotiques pour

des concentrations décroissantes (Dobry). Ce point de vue thermodynamique a été envisagé par Frith et Tucket (30), Boissonnas et Meyer (31), Hagger et van der Wick (32) pour discuter les interactions entre les polymères cellulosiques et certains solvants ou plastifiants.

Le terme ΔH figurant dans l'expression de Gibbs traduit les phénomènes calorifiques observables au cours du gonflement. On sait en effet que toute association moléculaire correspond à une certaine énergie de cohésion, la formation d'un complexe étant accompagnée d'un phénomène thermique négatif (dégagement de chaleur $\Delta H < 0$), sa destruction étant conditionnée au contraire par une absorption de chaleur ($\Delta H > 0$) qui correspond à une énergie suffisante pour permettre la dissociation des deux molécules en présence. Le gonflement d'un haut polymère sous l'action d'un agent de solvatation sera donc caractérisé par deux phénomènes calorifiques simultanés :

α) un effet thermique négatif, dû à la formation d'un solvate type polymère-solvant ;

β) un effet thermique positif, dû à une augmentation entropique du système colloïdal par dispersion des macromolécules dans le solvant (désassociation du solvate type polymère-polymère).

Les effets thermiques dégagés au cours de la dispersion de la cellulose ou de ses dérivés ont été suivis par de nombreux chercheurs parmi lesquels il faut citer Knoevenagel (33), Sheppard et Newsome (34), Liepatow et Preobrasenskaja (35), Nakashima et Saito (36), Papkov et Kargin (37), Okatov (38), Tager et Kargin (39), Kunze (40), Assaf, Haas et Purves (41) et en particulier Calvet (42) qui s'est attaché à mettre en évidence la formation des composés d'addition au cours des phénomènes de gonflement du nitrate de cellulose.

C. — Mesures en relation avec les phénomènes de polarisation

Dans un grand nombre d'exemples expérimentaux on peut constater que des groupements atomiques « ou groupes polaires » sont responsables des interactions entre les molécules en présence. Ces groupes polaires sont doués d'un certain moment que l'on peut en général déterminer par des mesures de constantes diélectriques. Certains auteurs (Moll (43), Sakurada et Lee (44), Takei et Erbring (45)) ont tenté de rattacher directement les actions de gonflements produits par des solvants des dérivés cellulosiques aux constantes diélectriques des milieux, mais la complexité des phénomènes ne permet pas de dégager de relation parfaitement définie.

Si l'on admet, par contre, que les polarités portées par le haut polymère sont sensibles aux actions de solvatation, cette atténuation affectera d'une manière profonde certaines propriétés en relation avec les

possibilités de réassociation du haut polymère sous l'action des forces intermacromoléculaires. A ces propriétés se rattachent les modifications des qualités mé aniques du haut polymère solvaté ou les valeurs des viscosités de ses solutions dans des milieux de dispersion convenables.

Les constantes dynamométriques du haut polymère à l'état fibreux ou pelliculaire sont diminuées progressivement par fixation directe d'un composé d'absorption (Reinhardt et Kline (46), Bleitzinger et Aiken (47), Delmonte (48), Mathieu (49)) ou après plastification, le plastifiant restant incorporé entre les macromolécules préalablement dispersées. Suivant ce point de vue, de nombreux auteurs relient les caractéristiques mécaniques des films ou des masses cellulosiques aux interactions temporaires de la part d'un solvant ou aux changements des propriétés polaires du haut polymère plastifié (Clément et Rivière (50), Mac Nally et Sheppard (51), Heymans et Galingaert (52), Ishii (53), Renard (54), Ivanowa (55), Ott (56), Jones (57), Gloor (58), Fordyce (59), etc.).

Enfin, les travaux de Mardles (60) ont ouvert la voie à d'innombrables études qui révèlent un rapport évident entre les viscosités des solutions cellulosiques et les affinités des solvants ou des mélanges solvants pour les groupes polaires des dérivés envisagés. Quelques auteurs s'efforcent même d'attribuer directement certaines anomalies de viscosité, non pas à une simple conséquence d'une interaction entre les molécules polydispersées mais à une augmentation de l'encombrement stérique de la molécule du haut polymère recouvert d'une couche de solvatation (Steurer (61), Takei (62), Drinberg (63)). Cette hypothèse a d'ailleurs été contestée (Dobry (64), Duclaux (65)).

D. — Méthode des restes

Méthode des restes. — Parmi les procédés qui permettent d'établir la formule d'un composé d'addition, figure une méthode analytique particulière qui présente une grande analogie avec la méthode « des restes », conçue par Schreinemakers pour étudier certains complexes minéraux.

Dans un travail antérieur, G. Champetier (4) a remarqué que dans l'étude des combinaisons d'addition formées entre un colloïde organique et un composé quelconque, le complexe colloïdal ne peut être isolé physiquement du liquide réagissant car tout phénomène d'absorption correspond à deux termes :

a) une *absorption physique* traduisant un gonflement qui obéit à des forces de capillarité ;

b) éventuellement une absorption physicochimique assimilable à une *solvatation* stable du colloïde par le liquide de gonflement.

Ce dernier type d'absorption est assez comparable à l'hydratation d'un cristalloïde dans tous les cas où l'on ne peut analyser le complexe débarrassé du liquide d'imbibition. La méthode des restes présente

le double avantage de déceler l'établissement d'une solvatation et de donner la composition du solvate obtenu en faisant abstraction de l'absorption physique coexistante.

L'application de ce procédé à l'étude des dérivés cellulosiques fut ébauchée par Vieweg mais fut explicitée et très perfectionnée par G. Champetier (4), ce qui lui a permis de suivre avec précision les réactions d'hydratation et de mercerisation de la cellulose par la soude ou les acides. Des travaux déjà plus récents (Tankard (66), L. Clément (67)) prouvent l'intérêt de ce mode d'investigation pour l'étude de l'hydratation ou de la gélatinisation de certains dérivés cellulosiques.

1° *Principe de la méthode.*

Envisageons un système à trois constituants formé par un polymère quelconque et un mélange de deux composés A et B. Ce système peut être défini et représenté analytiquement par un point repéré par rapport à deux axes de coordonnées :

a) axe des abscisses : Rapports $\frac{\text{composé A}}{\text{polymère P}}$ (La composition étant pondérale ou moléculaire) ;

b) axe des ordonnées : Rapports $\frac{\text{composé B}}{\text{polymère P}}$.

Les deux concentrations sont rapportées à un même poids du polymère et le mélange des deux constituants A et B, supposé homogène, est défini par une concentration $c = \frac{\text{composant A}}{\text{composant B}}$. Les compositions du polymère plus ou moins gonflé par le mélange A-B seront caractérisées par différents points qui, par construction s'alignent sur une droite ; le premier de ces points figure la composition des trois phases mises en présence, le dernier correspond à la composition globale du complexe réalisé au cours du gonflement.

Trois possibilités analytiques peuvent se présenter :

a) *La droite passe par l'origine des coordonnées.* — Quelle que soit la quantité du mélange absorbé par le polymère, sa concentration reste identique à celle du liquide de gonflement, ce qui indique qu'à cette concentration, le polymère n'a aucune affinité chimique pour l'un ou l'autre des constituants A et B. Si cette inactivité persiste pour toutes les valeurs de concentrations (*c*), les composés A ou B ne peuvent être considérés comme des agents de solvatation (fig. 3, cas n° 1).

b) *La droite ne passe pas par l'origine*, ce qui traduit une modification sensible dans la composition du liquide absorbé après l'établissement de l'équilibre. L'un des constituants (A par exemple) a donc été fixé préférentiellement à B par le polymère. Le point (A) de la droite extrapolée jusqu'à l'axe des abscisses, représente le système binaire polymère-corps A, duquel on suppose le composé B entièrement

éliminé. Ce point ne peut être atteint expérimentalement puisqu'il y a toujours gonflement physique et par conséquent absorption d'une certaine proportion du mélange (A-B). Cette absorption se déduit de la connaissance de la pente de la droite du diagramme qui est elle-même déterminée par analyse du polymère à divers stades de gonflement.

Un raisonnement identique est valable en changeant les concentrations de départ (c), c'est-à-dire que chaque analyse expérimentale conduit à une série de points alignés pour lesquels on peut définir la

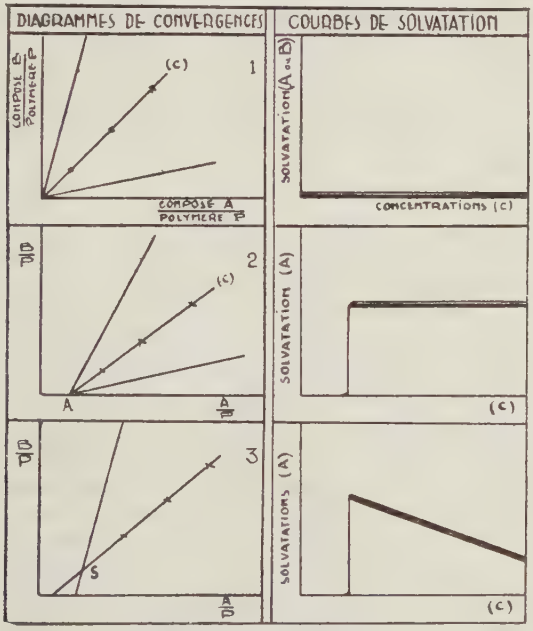


Fig. 3.

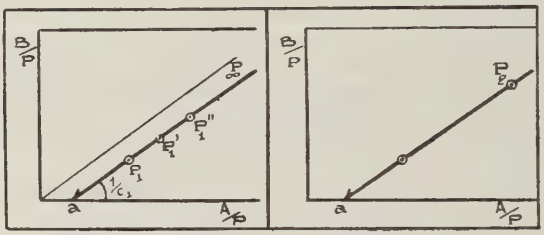
1. Aucune solvatation.
2. Solvate : Polymère P — Composé A.
3. Solvate : Polymère P — composé A et composé B.

valeur des fixations du composé A. Si cette immobilisation de A au sein des liquides d'imbibition reste constante dans un certain domaine de concentration, on peut prétendre, par définition, à l'existence d'une solvatation polymère-corps A, dans un rapport indiqué par l'abscisse (a) du point de convergence des droites ainsi tracées (fig. 3, cas 2).

Il peut arriver d'autre part que, suivant les proportions relatives des trois constituants, le diagramme révèle plusieurs zones de conver-

gence, signe de la formation de plusieurs composés définis entre le colloïde et l'un des composés actifs.

c) Si enfin il s'établit une réaction de solvatation du polymère simultanément par les constituants A et B, les droites analytiques convergent en un point S situé hors des axes de coordonnées et dont la position donne la composition du complexe (polymère P-corps A-(a)-corps B-(b)). Dans cette dernière hypothèse, un transfert du système d'axes au point S ramène le problème au cas déjà discuté pour lequel le polymère, considéré cette fois comme solvaté par A et B suivant des proportions stœchiométriques (a) et (b), est en équilibre avec un mélange dont la concentration reste indépendante du degré de gonflement (fig. 3, cas 3).



Procédé 1. Procédé 2.

Fig. 4.

En pratique, la méthode offre deux modes d'application :

Procédé n° 1. — Si le polymère est mis en contact avec une quantité de liquide importante, la solvatation n'amène aucune variation de concentration. La seule connaissance d'un point d'analyse P_1 (correspondant à un certain état d'absorption) et de la concentration (c_1) du liquide d'imbibition, permet de tracer la droite de laquelle on déduit, par extrapolation, la solvatation apparente (a). Les différents points qui constituent cette droite s'alignent, en effet, avec le point à l'infini P_∞ relatif au polymère en présence avec un grand excès de liquide par rapport au liquide réellement absorbé (fig. 4). Il suffit donc d'analyser globalement le système à un point de gonflement quelconque et de tracer, par le point obtenu, une droite de pente $\frac{1}{c_1}$ qui définit une solvatation (a). La position de l'abscisse (a) est connue avec une plus grande précision si l'on élimine au maximum le gonflement physique et si l' on multiplie les analyses du polymère au cours de la réaction d'addition (points P'_1, P''_1, etc.).

Ce procédé général s'applique à condition de pouvoir donner analytiquement la composition du polymère en équilibre avec le mélange binaire.

Procédé n° 2. — L'absorption éventuelle d'un des constituants apporte des changements de concentration d'autant plus sensibles que la quantité de liquide de contact sera plus faible. La valeur de la solvatation réalisée pour une concentration donnée, sera à nouveau fixée à partir d'un point d'analyse quelconque puisque la droite cherchée passe par le point P_2 dont les coordonnées, à l'échelle du diagramme, expriment la composition des phases mises en présence.

Ce second procédé s'applique lorsque le colloïde ne se prête pas à une méthode d'analyse suffisamment précise. Les états d'équilibre sont alors déterminés indirectement par dosage du liquide ou d'une partie du liquide exsudé ou non absorbé. La précision des résultats n'est alors fonction que de la connaissance exacte des changements de concentration apportés par la solvatation. Ce procédé n'est pas incompatible avec celui qui a été précédemment décrit.

2° *Courbes de solvatation.*

Les diagrammes de convergence permettent de retrouver les courbes de solvatation que l'on a coutume de tracer pour exprimer la quantité d'un composant fixé par un haut polymère au sein d'une solution de concentration donnée.

Il suffit, en effet, de calculer la valeur de la solvatation observée en extrapolant chaque droite du diagramme jusqu'à l'axe de coordonnée et de lui faire correspondre la concentration du liquide en équilibre. On conçoit que dans ces conditions, un phénomène de solvatation se traduit par une absorption constante dans un certain domaine de concentration. Nous verrons en cours d'étude l'allure de la courbe de solvatation lorsque le complexe fait intervenir simultanément le colloïde et deux constituants.

3° *Domaines d'application de la méthode des restes.*

La méthode des restes offre un certain intérêt dans tous les cas où un haut polymère est, par un procédé quelconque, isolable d'une partie du liquide de gonflement à étudier. Les constituants en présence A et B peuvent être choisis parmi des composés dont les actions de dispersion sont très variables (A peut être un agent gonflant, un gélatinisant, un plastifiant et même un solvant, B étant lui-même un solvant de A, actif ou non, sur la substance polymérisée).

Les conditions analytiques sont remplies si le polymère possède une structure qui favorise des opérations d'exsudation quelconque lorsque les molécules ne diffusent pas dans le mélange solvant sur lequel on suit les changements de composition. Une méthode basée sur une séparation par dialyse du polymère de sa solution n'est cependant pas exclue.

En résumé, la technique ainsi exposée vise à déterminer les états chimiques d'un haut polymère pour lequel différents états physiques sont obtenus en présence de composés mixtes dont les actions de gonflement sont une fonction de leur composition relative.

DEUXIÈME PARTIE

MÉCANISME DES RÉACTIONS DE SOLVATATION

CHAPITRE PREMIER

SOLVATATIONS N'AMENANT PAS DE GÉLATINISATION

Un grand nombre d'agents chimiques gonflent la cellulose ou ses dérivés sans produire la désorganisation intramoléculaire qui caractérise le phénomène de gélatinisation. Un exemple est donné par l'eau qui exerce une action de solvatation puisque différents travaux s'accordent pour reconnaître une hydratation de nature chimique suivant un taux de fixation variable avec la structure cellulosique étudiée.

G. Champetier (4) a ainsi observé deux composés d'addition avec la cellulose :

Cellulose naturelle hydratée, formule : $[2C_6H_{10}O_5\text{-}H_2O]_n$
Cellulose mercerisée hydratée, formule : $[1C_6H_{10}O_5\text{-}H_2O]_n$

Les diagrammes de rayons X de fibres de cellulose native (cellulose I) gonflées d'eau ne montrent que de très faibles changements de structure par rapport au diagramme de la cellulose sèche, ce qui n'est pas incompatible avec une possibilité de solvatation intraréticulaire en raison des petites dimensions des molécules d'eau qui possèdent des oxydriles OH assez actifs pour se lier aux oxhydriles alcooliques des chaînes cellulosiques.

Notons cependant que des modifications sensibles de structure ont été observées récemment par Hermans (68) au cours de l'hydratation de la cellulose mercerisée (cellulose II). Cette seconde structure, sans doute caractérisée par un degré d'association moins prononcé des chaînes cellulosiques, s'accorde avec une possibilité d'hydratation plus élevée.

Il semble, en tous cas, que le gonflement par l'eau n'affecte pas seulement les régions amorphes de la cellulose (ou la surface des micelles

cellulosiques) puisque le taux d'hydratation semble indépendant du degré de cristallinité (Tankard (66)) et que tous les oxhydriles de la cellulose sont affectés par la réaction (G. Champetier et Viallard (69)). Ce mécanisme de l'hydratation fait encore l'objet de discussions. En fait, la disposition relative des oxhydriles alcooliques dans le réseau cellulosique n'est qu'imparfaitement établie puisque différentes structures ont été proposées et caractérisent plusieurs sortes d'interactions entre les oxhydriles d'une même chaîne ou de deux chaînes parallèles (Haworth) (fig. 5). Ces coordinations intramoléculaires ont été vérifiées par des mesures spectrales dans l'infra-rouge par Ellis et Bath (2), certaines bandes d'absorption des oxhydriles primaires et secondaires étant normalement faibles ou même absentes. Dans ces conditions structurales, seuls les oxhydriles qui ne se saturent pas mutuellemen sont accessibles à l'hydratation, et ceci peut expliquer les taux de fixation observés.

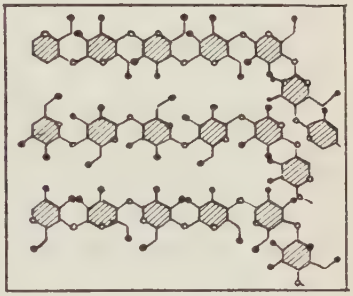
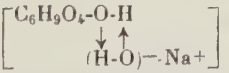
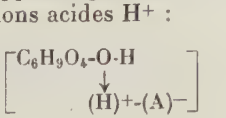


Fig. 5. — Différentes configurations de chaînes cellulosiques sans tension.

La mercerisation de la cellulose par des bains alcalins correspond également à une action de solvatation insuffisante pour supprimer la structure fibreuse du polymère. Les différentes combinaisons observées ne conduisent qu'à un changement de réseau cristallin et proviennent vraisemblablement d'une association entre les oxhydriles alcalins et les fonctions alcooliques des groupes celloglucoses.



Des réactions d'addition analogues ont été réalisées avec les acides dilués pour lesquels on suppose également une union entre les oxhydriles cellulosiques et les ions acides H^+ :



1° *Action de l'acide orthophosphorique sur la cellulose*

Dans une étude antérieure, G. Champetier (70) a montré que la cellulose se combine à l'acide phosphorique à raison d'une molécule d'acide pour trois groupements celloglucoses.

Nous avons repris ces travaux afin de les rattacher aux actions de certains esters phosphoriques vis-à-vis des dérivés de substitution de la cellulose.

Mode opératoire. — Les essais ont porté sur des échantillons de 10 g. de linters de cellulose sèche traités par des solutions d'acide orthophosphorique inférieures à 1 200 g./litre. Durée de gonflement : 15 heures à 18°-20° :

Les compositions analytiques des fibres gonflées et soumises à différents degrés de pressage à l'aide d'une forte presse à vis sont déterminées par dosage volumétrique à l'aide d'une solution de potasse normale.

Voici les résultats obtenus :

TABLEAU I

Essais	Linters — PO_4H_3 — H_2O							
	Cellulose native		Molécules absorbées par C_6				Solvatation par PO_4H_3	Solvatation moyenne 0,30 mol./C_6.
	Concentration PO_4H_3 gr/l.							
1	1 100	mol. PO_4H_3	11,21	3,52	2,56	2,31	0,29 mol./C_6	
		mol. H_2O	24,49	7,36	5,24	4,74	0,32	
2	1 130	mol. PO_4H_3	11,55	6,47	2,79			
		mol. H_2O	23,30	12,59	5,09			
	Cellulose mercerisée (par action d'une solution de soude à 150 g./l.)							
3	1 000	mol. PO_4H_3	8,16	4,23	1,77	1,17		
		mol. H_2O	21,91	10,81	4,10	2,59	0,32	
4	1 230	mol. PO_4H_3	14,21	5,09	4,14			
		mol. H_2O	22,30	7,79	6,17		0,26	

Les diagrammes des restes (fig. 6) montrent que dans l'intervalle de concentration adoptée, *la cellulose fixe l'acide phosphorique suivant une proportion constante* (Le point de convergence des droites est localisé sur l'axe correspondant).

Ce composé d'addition répond effectivement à la formule :

$$1PO_4H_3 - 3C_6H_{10}O_5.$$

On remarque que la mercerisation ne semble pas modifier le taux de solvatation par l'acide phosphorique. Cette opération facilite cependant le gonflement des fibres cellulosiques puisque la gélatinisation est presque réalisée dans des solutions à 1 150 g./l.

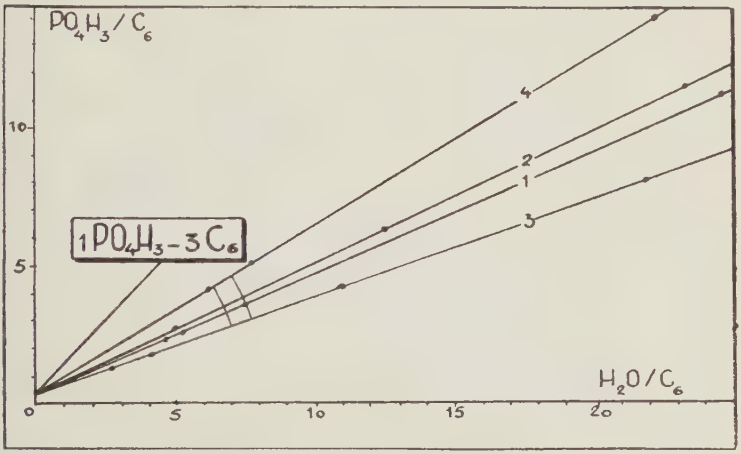


Fig. 6. — Fixation de l'acide phosphorique sur la cellulose.

Dans les deux cas, la méthode doit permettre de retrouver, pour des solutions acides très diluées, les taux d'hydratation de la cellulose antérieurement observés.

2° *Action de l'acide orthophosphorique sur le nitrate de cellulose.*

La même technique a été adoptée en utilisant différentes celluloses qui ont été nitrées à partir des linters précédemment étudiés (taux d'estérification : 12,15 - 13,36 - 13,53 de N_2).

TABLEAU II

Système : Nitrate de cellulose à 12,15 N_2 — PO_4H_3 — H_2O

Essais	Concentrations PO_4H_3 gr/l.		Molécules absorbées par C_6				Solvatation par H_2O	Solvatation moyenne 0,61 mol./C_6
1	576	mol. PO_4H_3	3,70	1,09	0,98		0,71	
		mol. H_2O	24,37	11,79	6,65			
2	970	mol. PO_4H_3	5,96	4,89	1,99	1,46	0,59	
		mol. H_2O	17,23	14,15	6,23	4,57		
3	1 020	mol. PO_4H_3	5,33	4,19	2,34	2,10	0,68	
		mol. H_2O	14,36	11,73	6,85	6,07		
4	1 059	mol. PO_4H_3	5,29	4,68	3,12	2,67	0,56	
		mol. H_2O	13,00	11,84	7,96	7,10		
5	1 140	mol. PO_4H_3	11,62	8,43	4,58	3,64	0,55	
		mol. H_2O	23,10	16,75	9,15	7,61		
6	1 178	mol. PO_4H_3	7,87	5,22	3,14		0,64	
		mol. H_2O	14,30	9,70	6,13			
7	1 215	mol. PO_4H_2	12,39	4,17	2,38	2,33	0,64	
		mol. H_2O	20,94	7,45	4,55	4,43		
8	1 330	mol. PO_4H_3	7,39	6,47	3,36		0,47	
		mol. H_2O	10,04	8,56	4,90			
9	1 345	mol. PO_4H_3	13,74	9,33	6,02	5,64	0,24	
		mol. H_2O	16,92	11,49	7,60	7,06		

Des concentrations en acide phosphorique supérieures à 1 400 g./l. n'ont pu être employées car le gonflement s'accompagne d'une hydrolyse importante qui risque de conduire à des résultats aberrants. Pour la même raison, les durées de gonflement ont été limitées à 8 heures environ.

Voici les caractéristiques des différents systèmes nitrate de cellulose — acide phosphorique — eau et les graphiques de convergences correspondants (tableaux II, III, IV, V, fig. 7, 8, 9, 10).

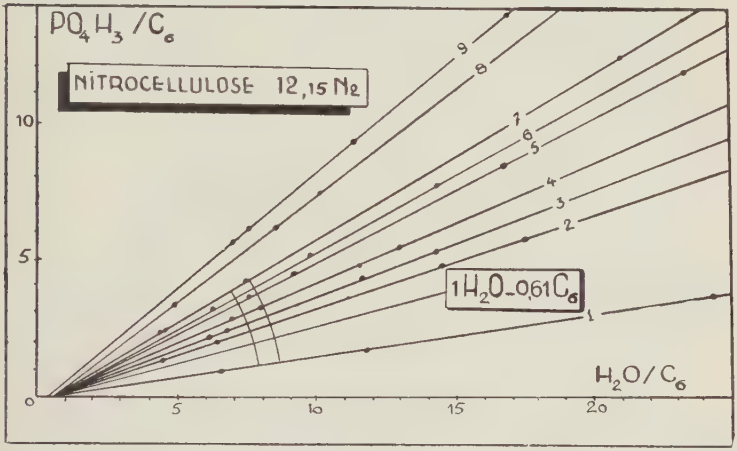


Fig. 7. — Hydratation de la nitrocellulose.

Tableau III

Système : Nitrate de cellulose 13,36 N_2 — PO_4H_3 — H_2O

Essais	Concentrations PO_4H_3 gr/l.		Molécules absorbées par C_6				Solvatation par H_2O	Solvatation moy. 0.24 mol./C_6
1	630	mol. PO_4H_3	4,68	3,46	2,30	1,53	0,20	
		mol. H_2O	24,90	18,58	12,12	8,39		
2	1 135	mol. PO_4H_3	8,80	6,84	5,59	4,42	0,27	
		mol. H_2O	18,39	14,55	11,61	9,24		
3	1 322	mol. PO_4H_3	12,35	10,18	6,29		0,17	
		mol. H_2O	16,33	13,49	8,45			

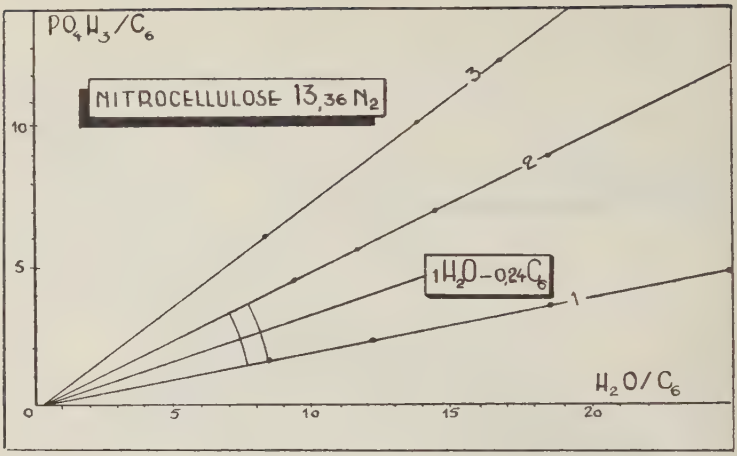


Fig. 8. — Hydratation de la nitrocellulose.

TABLEAU IV

Système : Nitrate de cellulose 13,53 N_2 — PO_4H_3 — H_2O

Essais	Concentrations PO_4H_3 gr/l.		Molécules absorbées par C_6				Solvatation moy. # 0
1	549	mol. PO_4H_3	2,10	1,59	1,08	1,06	
		mol. H_2O	21,55	15,19	11,15	10,99	
2	850	mol. PO_4H_3	7,36	2,08	1,84		
		mol. H_2O	24,18	6,75	6,04		
3	1 050	mol. PO_4H_3	9,60	5,09	2,61	2,41	
		mol. H_2O	19,05	10,26	5,34	4,96	
4	1 220	mol. PO_4H_3	6,25	4,29	2,94	2,79	
		mol. H_2O	11,25	7,67	5,50	5,02	

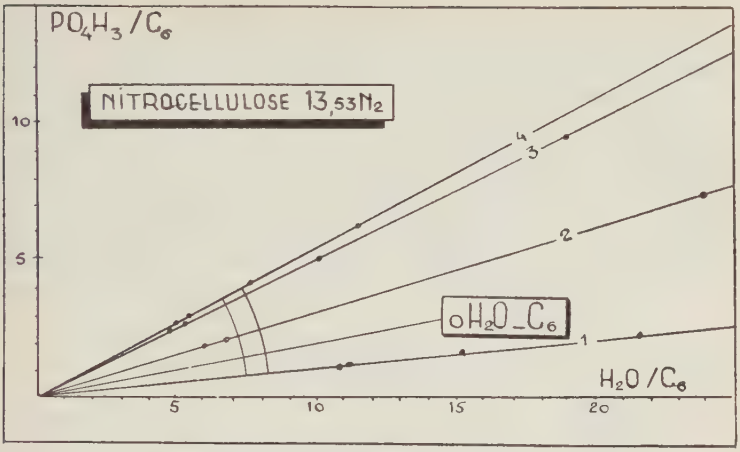


Fig. 9.

Conclusions.

A) Pour des concentrations inférieures à 1 300 g./l., le nitrate de cellulose ne forme pas de composés d'addition avec l'acide ortho-phosphorique. Par contre, l'eau du système PO_4H_3-H_2O se fixe sur l'ester cellulosique et donne lieu à un solvate parfaitement défini dans un domaine assez vaste de concentration (inf. à 1 200 g./l.). Cette hydratation chimique du nitrate de cellulose est identifiable sur les trois esters à taux d'azote différents. Il est remarquable, en effet, que le taux de solvatation soit, aux erreurs expérimentales près, proportionnel au nombre d'hydroxyles non estérifiés de l'ester cellulosique (fig. 10). Le dérivé voisin du trinitrate de cellulose ne semble donner lieu à aucune hydratation, mais l'eau se fixe par contre sur un ester moins nitré à raison d'*une molécule par groupe alcoolique libre :*

1 molécule d'eau — OH non estérifié du nitrate de cellulose.

Tableau V

Ester cellulosique	OH libres/C_6	Taux de solvatation moyen observé par C_6
12,15 N_2	0 64	0,61
13,36	0,28	0,21
13,53	0,14	0

Ce résultat doit pouvoir être retrouvé en adoptant un autre système ternaire, car l'acide phosphorique ne sert qu'à véhiculer l'eau de solvatation (pour les concentrations adoptées du moins).

Cette hydratation du type HOH-OH-R est due vraisemblablement à une union du type « hydrogène », grâce à une accessibilité des oxhydriles, conséquence de la réaction de nitration qui a eu pour effet de « débloquer » la majorité des liaisons internes entre les groupes alcooliques, ce qui permet aux polarités de ces fonctions de se manifester en présence des oxhydriles d'une molécule telle que l'eau. Les distances entre les chaînes nitrées sont suffisantes pour rendre

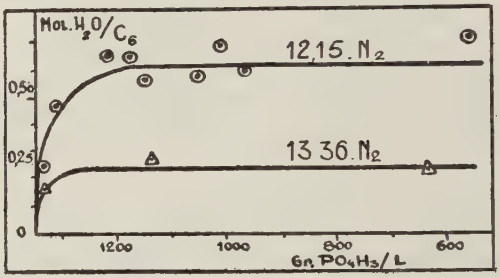


Fig. 10. — Fixation de l'eau sur le nitrocellulose.

inopérantes les interactions entre les oxhydriles alcooliques de deux chaînes voisines et pour admettre une libre pénétration des molécules d'eau.

Les résultats obtenus confirment la règle empirique de Will relative à l'hydratation des nitrates cellulosiques et suivant laquelle la somme du taux d'azote et du taux d'absorption de l'eau reste constante. Ils s'accordent également avec les travaux de Sheppard (5) et Demougin (6) sur ce même sujet.

B) Au contraire de l'acétylcellulose pour lequel les groupements acétiques sont également susceptibles de s'hydrater à raison d'une molécule d'eau environ par groupe $CH_3CO_6^-$ (Tankard (66)), les groupements nitriques-O-NO_2 ne semblent pas doués de propriétés hydrophiles suffisamment marquées pour provoquer une attraction stable des molécules d'eau. Cette distinction de polarité se manifeste d'ailleurs sur les films d'acétylcellulose qui sont, en général, plus sensibles à l'eau que les films nitrocellulosiques. L'hydratation de l'acétylcellulose serait réalisée, non seulement par l'intermédiaire des groupements acétylés, mais simultanément par les oxhydriles non estérifiés suivant un processus analogue à celui que nous avons décrit. Lorsque chaque chaînon C_6 porte en moyenne un seul oxhydrile acétylé, la sensibilité à l'eau est maximum et peut amener une véritable dissolution (For-

dyce (71)). L'action de gonflement par l'eau est donc à nouveau reliée au nombre d'oxhydriles alcooliques libérés par une estérification progressive mais dans ce cas particulier, le triester conserve une affinité chimique pour les molécules d'eau.

Pour les esters cellulosiques (méthylcellulose par exemple), il a été montré que les groupements éthers peuvent former un composé d'addition avec l'eau au même titre que les fonctions alcooliques (Tankard (66), Frey (72), Staudinger (73)). L'instabilité relative de ces solvates vis-à-vis de l'association intramoléculaire des chaînes cellulosiques conditionnerait l'influence de la température sur la solubilité dans l'eau de ces dérivés.

CHAPITRE II

SOLVATATIONS AMENANT UN PHÉNOMÈNE DE GÉLATINISATION

Les esters cellulosiques, et en particulier l'acétylcellulose, présentent de nombreux exemples de gélatinisation pour lesquels le polymère fortement gonflé reste en équilibre avec une partie du liquide de gonflement (classe des gélatinisants directs).

La méthode des restes offre à nouveau un moyen d'aborder les interactions mises en jeu dans ce phénomène de gonflement à condition de choisir un système à trois constituants (y compris le polymère).

a) Le premier constituant a été choisi parmi plusieurs hydrocarbures chlorés (chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachloréthane, dichloréthane) qui, aux températures ordinaires, gélatinisent directement l'acétylcellulose secondaire. Par opposition, nous avons également employé le tétrachlorure de carbone qui est un non-solvant de l'acétylcellulose.

b) Le phosphate triphénylique a été adopté comme second constituant pour suivre dans une étude parallèle ses possibilités de solvatation vis-à-vis de cet ester cellulosique. Cette action sera discutée dans une autre partie de cet exposé.

Mode opératoire. — Les essais ont porté sur des échantillons de 4 gr. d'acétylcellulose à 54,5 o/o de CH_3CO_2H, lequel se gélatinise dans les quatre hydrocarbures envisagés sans solubilité appréciable (0,050 mgr. au maximum).

Durée de gonflement : 8 jours à la température de 20°.

L'analyse de l'ester cellulosique gélatinisé n'est pas réalisable directement en évaporant par exemple le gélatinisant à cause des rétentions importantes (2 à 3 o/o) de celui-ci dans la masse cellulosique gonflée. Les absorptions sont donc déduites indirectement des modifications de

concentration du mélange de gonflement (par simple gravimétrie ou par une méthode densimétrique dans le cas du tétrachloréthane). Chaque droite du diagramme des restes n'est donc définie que par la connaissance de deux points (procédé n° 2).

TABLEAU VI

Systèmes ACÉTYLCELLULOSE à 54,5o o/o de CH_3CO_2H. Température 20°. PHOSPHATE TRIPHÉNYLIQUE $OP(OC_6H_5)_3$. CARBURE CHLORÉ.

Essais	Liquide de gonflement			Liquide absorbé		Solvatation
	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Concentration initiale o/o en poids	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Par le carbure chloré mol./C_6
			I. — *Chlorure de méthylène.*			
1	31,21	0,202	2,48	22,95	0,139	5,62
2	57,60	1,172	3,25	28,82	0,218	5,54
3	41,49	0,404	3,62	29,41	0,255	5,61
4	41,75	0,606	5,56	27,40	0,365	5,43
5	41,50	1,015	9,32	27,99	0,640	4,92
6	40,02	1,413	13,55	21,48	0,677	4,46
7	34,55	1,413	15,70	24,03	0,936	3,63
8	26,59	1,212	17,46	19,95	0,869	3,41
9	26,28	1,616	22,89	16,19	0,939	2,32
10	40,80	3,025	28,50	14,06	0,867	2,93
11	34,60	3,230	35,82	13,04	1,029	2,98
12	34,59	4,040	44,15	9,88	0,910	2,66
13	29,15	5,045	68,50	19,61	3,261	1,52
			II. — *Chloroforme.*			
1	36,21	0,242	1,72	20,72	0,120	4,32
2	24,21	0,202	2,28	17,98	0,143	3,82
3	28,65	0,325	2,88	17,92	0,177	3,64
4	33,19	0,504	4,15	19,61	0,268	4,27
5	33,01	0,687	5,24	20,53	0,364	3,86
6	32,61	1,008	8,43	15,20	0,404	3,52
7	33,00	1,212	10,12	17,15	0,567	3,11
8	32,62	2,020	16,88	11,29	0,557	3,11
9	16,26	1,212	20,54	8,23	0,519	2,33
10	28,00	2,424	23,59	11,84	0,892	2,34
11	28,42	2,621	25,20	9,70	0,722	2,59
12	27,90	2,621	25,65	12,28	1,021	2,62
13	16,21	2,221	36,80	13,41	1,782	2,15
14	32,40	5,020	42,48	16,78	2,452	1,77

Tableau VI *(suite)*

Systèmes Acétyl-cellulose à 54,50 o/o de CH_3CO_2H. Température 20°. Phosphate triphénylique $OP(OC_6H_5)_3$. Carbure chloré.

Essais	Liquide de gonflement			Liquide absorbé		Solvatation
	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Concentration initiale o/o en poids	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Par le carbure chloré mol./C_6
			III. — *Tétrachloréthane.*			
1	21,39	0,202	1,83	12,96	0,081	8,07
2	20,38	0,330	3,14	14,65	0,188	6,97
3	19,96	0,404	3,95	15,78	0,288	5,49
4	21,83	0,808	7,15	15,59	0,522	4,19
5	19,31	1,008	10,12	11,57	0,535	2,81
6	17,36	1,212	13,51	12,63	0,813	3,13
7	18,51	1,818	19,00	10,75	0,942	3,03
8	14,82	1,616	21,08	10,33	1,002	2,98
9	14,05	1,616	21,39	10,48	1,021	2,82
10	28,72	4,443	30,00	7,32	0,808	2,53
11	24,83	4,040	31,42	7,76	0,990	2,52
12	18,58	3,023	31,60	7,64	0,904	2,82
13	26,68	6,060	43,90	12,08	2,541	1,31
14	16,08	4,040	48,65	9,69	2,268	1,43
15	18,54	6,060	63,20	6,94	1,975	1,28
16	18,53	6,060	63,22	9,05	2,762	1,07
17	13,78	5,020	70,98	7,27	2,461	1,06
			IV. — *Dichloréthane.*			
1	32,70	0,202	2,03	14,92	0,080	3,36
2	38,61	0,504	4,29	13,89	0,153	3,49
3	29,90	0,504	5,33	13,24	0,182	3,86
4	29,53	0,808	8,12	10,51	0,248	2,13
5	30,19	1,008	11,63	7,82	0,221	1,88
6	24,40	1,008	13,62	11,12	0,415	1,92
7	26,21	1,616	20,22	9,88	0,532	1,68
8	36,90	2,823	25,18	19,59	1,436	1,72
9	26,08	2,420	30,61	14,28	1,239	1,89
10	31,49	3,640	38,23	17,77	1,970	1,77
11	24,62	4,035	53,85	11,76	1,818	0,96

1° *Résultats expérimentaux.*

A) Le système faisant intervenir le *tétrachlorure de carbone* ne conduit à aucune solvatation mesurable par ce composé. Les compositions du liquide d'imbibition de la phase fibreuse et du liquide de gonflement restent les mêmes aux erreurs expérimentales près.

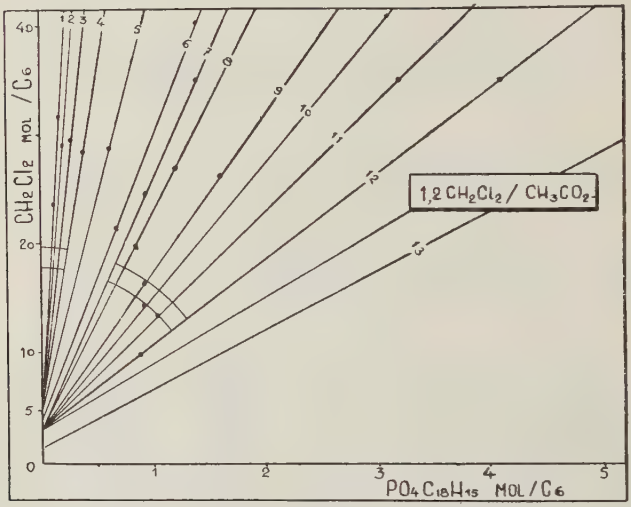


Fig. 11.

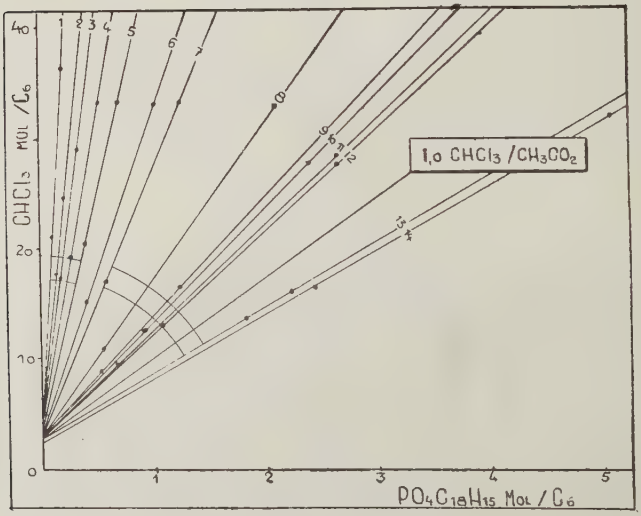


Fig. 12.

B) Les réactions de gonflement par les autres hydrocarbures chlorés s'accompagnent, par contre, d'une modification de concentration dans le sens d'une fixation préférentielle de gélatinisant aux dépens du phosphate triphénylique. Les diagrammes accusent en effet un dépla-

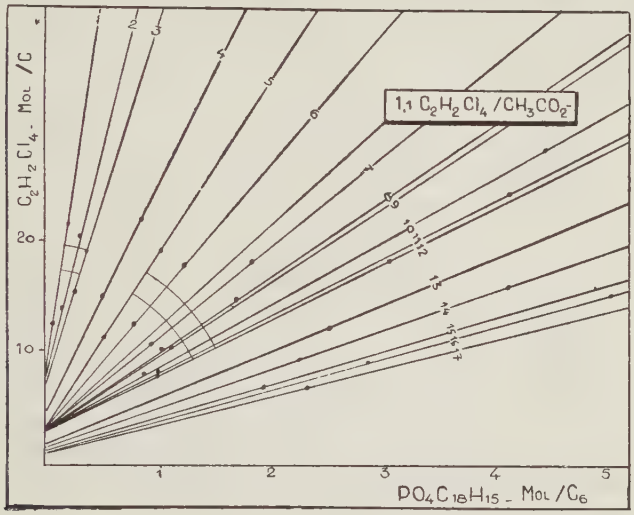


Fig. 13.

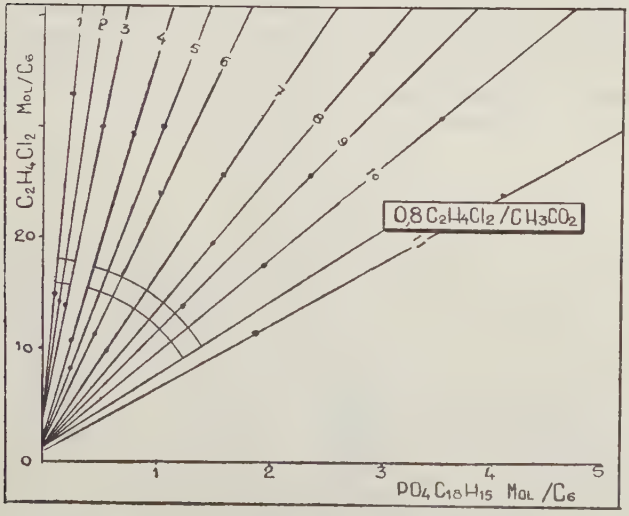


Fig. 14.

cement général des droites vers l'axe des ordonnées correspondant, ce qui fait apparaître deux systèmes assez nets de convergence qui caractérisent deux possibilités de solvatation par chacun des gélatinisants utilisés (tableau VI). (fig. 11, 12, 13, 14).

Corrélativement, ces deux réactions sont identifiables sur les courbes de solvatation par la présence de deux paliers qui restent horizontaux dans les domaines de stabilité des complexes observés (fig. 15).

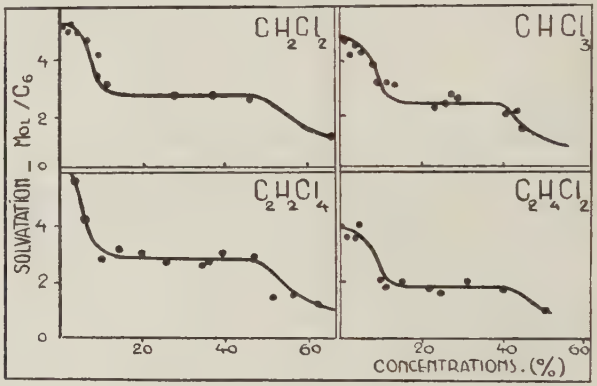


Fig. 15. — Courbes de solvatation par des gélatinisants chlorés.

α) *Solvate polymère-carbure chloré* (I). — Une première convergence se manifeste dès que le seuil de gélatinisation de l'acétylcellulose est atteint. Elle traduit, aux erreurs expérimentales près, une solvatation constante du polymère par le gélatinisant, dans un domaine assez étendu de concentration (15 à 40 o/o) (tableau VII).

Tableau VII

Carbure chloré	Formule	Solvatation moyenne	
		Mol./C_6	Mol./groupe CH_3CO_2
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	0	0
Chlorure de méthylène	CH_2Cl_2	2,8	1,2
Chloroforme	$CHCl_3$	2,4	1,0
Tétrachloréthane	$C_2H_2Cl_4$	2,8	1,1
Dichloréthane	$C_2H_4Cl_2$	2,0	0,8

β) *Solvate polymère-carbure chloré* (II). — Dans des solutions très concentrées ou en présence de gélatinisant presque pur, la méthode graphique prévoit l'existence de nouveaux composés d'addition entre l'acétylcellulose et les hydrocarbures chlorés, mais dans des proportions moins définissables, car la méthode d'analyse devient très imprécise lorsqu'il faut doser une très faible quantité de diluant dans un excès de gélatinisant. Les solvatations moyennes observées dans ces conditions sont comprises entre *trois et sept molécules de gélatinisant chloré par groupement* C_6 (soit deux à trois molécules par reste acétique). La formation de ces composés en présence de gélatinisant pur est à rapprocher du taux de fixation de l'acétone sur la nitrocellulose mis en évidence par Calvet (42) (six molécules par groupe C_6 alors que la gélatinisation résulte d'une solvatation d'une molécule par groupe NO_3).

C) *Le phosphate triphénylique* se comporte comme un diluant inerte et n'entre pas dans la composition du complexe réalisé en présence d'un gélatinisant chloré. Même aux concentrations élevées, limitées par la solubilité du phosphate triphénylique dans l'hydrocarbure, aucun gonflement imputable à ce composé ne peut être observé, les absorptions restant en faveur des gélatinisants seulement.

Les gonflements effectués en présence de *tétrachlorure de carbone*, qui n'est pas lui-même un agent de solvatation, ne révèlent également aucune interaction entre l'ester phosphorique et l'ester cellulosique.

Des résultats aussi négatifs ont été enregistrés en utilisant des liquides ayant des activités variables tels que le *méthanol*, le *benzène*, *toluène* et *xylène* (Champetier et Clément (74)). Dans de telles conditions expérimentales, le phosphate triphénylique ne semble pouvoir exercer une action de solvatation sur l'acétylcellulose.

2° *Mécanisme de la gélatinisation de l'acétylcellulose.*

Ces premiers résultats permettent d'interpréter le mécanisme de la gélatinisation d'après les phénomènes de solvatation observés :

a) L'acétate de cellulose gélatinisé dans un carbure chloré pur peut être considéré comme un composé chimiquement défini du type polymère-gélatinisant. Toutefois, il est probable que le composé d'addition reste en équilibre avec un excès notable de gélatinisant qui gonfle l'ester cellulosique. La totalité de la masse cellulosique gélatinisée est donc assimilable à une *solution solide* du complexe polymère-gélatinisant dans un certain excès de gélatinisant ;

b) Dès que le mélange dispersif est assez concentré en hydrocarbure chloré pour amener la gélatinisation, ce dernier se fixe sur l'acétyl-

cellulose suivant un rapport stœchiométrique assez bien défini et voisin de :

Une molécule du gélatinisant par groupe acétique.

Le taux de solvatation est légèrement inférieur pour le *dichloréthane* (3 mol./$4CH_3CO_2$) qui, malgré une constitution chimique assez analogue à celle des autres composés n'exerce pas un pouvoir dispersif aussi élevé. Les résultats pour ce composé restent cependant assez indépendants du degré de gonflement que l'on peut modifier par élévation de température ou augmentation du taux d'acétylation. Voici les moyennes des taux de solvatation observés, suivant le même procédé expérimental, pour des intervalles de concentrations correspondant apparemment à une zone de convergence sur les diagrammes.

Tableau VIII

Taux d'acétylation	Température	Solvatation moyenne observée	
		Mol. $C_2H_4Cl_2/C_6$	Mol. C_2H_4Cl/CH_3CO_2-
54,50 o/o CH_3CO_2H	20°	2,0	0,8
54,50 o/o CH_3CO_2H	65°	1,6	0,7
62,45 o/o CH_3CO_2H	20°	2,3	0,8

c) Quelques hypothèses peuvent être formulées quant au mode de fixation des molécules de gélatinisant chloré sur l'acétylcellulose.

Plusieurs remarques sont à considérer :

1° Le pouvoir solvant des carbures chlorés diminue lorsque la saturation en chlore augmente dans leur molécule (CCl_4, Cl_3-C-C-Cl_3, Cl_2-C = C-Cl_2 ne sont pas solvants de l'acétylcellulose secondaire).

D'autre part, le même nombre d'atomes de chlore sur une molécule peut conduire à des actions solvantes très différentes :

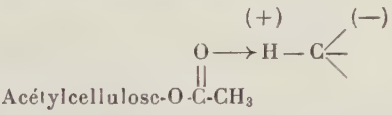
Carbure chloré	Formule	Action sur l'acétylcellulose secondaire
Tétrachlorure de carbone. . . .	CCl_4	Non solvant.
Tétrachloréréthane	$C_2H_2Cl_4$	Gélatinisant.
Trichlorométhane	$CHCl_3$	Gélatinisant.
Trichloréthylène	C_2HCl_3	Non solvant.

Il semble donc que les réactions de solvatation ne sont pas réalisées par l'intermédiaire des seuls atomes de chlore. Les atomes d'hydrogène doivent également être responsables des actions observées ;

2° Pour un hydrocarbure donné ($CHCl_3$ par exemple), le dérivé cellulosique peut présenter toutes les possibilités de gonflement depuis l'état de gel agrégé (cas de la cellulose faiblement acétylée) jusqu'à la dispersion homogène. Entre ces deux états extrêmes se situe le phénomène de coacervation pour lequel la gélatinisation est poussée à la limite de la solubilité.

	Cellulose	Acétylcellulose		
Taux d'acétylation. .	0	56 o/o CH_3CO_2H		Triester.
Etat de gonflement en présence de $CHCl_3$.	Gel insoluble.	Gelée.	Coacervat.	Dispersion.
Etat physique . . .	Solide	Solide.	Liquide.	Liquide.

Le nombre des groupements polaires $CH_3CO_2^-$ de l'acétylcellulose conditionne donc le degré de gonflement ou les réactions de solvatation correspondantes. Il est probable, d'autre part, que les réactions d'addition sont liées à la présence d'atomes d'hydrogène dans les molécules du gélatinisant. Les atomes de chlore confèrent une polarité positive suffisante aux atomes d'hydrogène voisins pour qu'ils puissent agir comme accepteurs dans une liaison qui concerne des atomes donneurs convenables portés par les groupes acétiques :



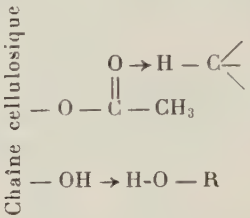
Des études spectrographiques dans l'infra-rouge confirmeront plus loin la probabilité d'une telle association moléculaire. Il ne faut pas conclure cependant que les oxhydriles cellulosiques n'entrent pas en réaction, car les taux de fixation observés ne sont pas rigoureusement stœchiométriques ; d'autre part, la solubilité des triesters cellulosiques (dans CH_2Cl_2 par exemple) semble décroître légèrement lorsque le taux d'acétylation devient maximum.

3° *Solubilité en présence d'alcool.*

Pour tous les acétylcelluloses, la solubilité dans les gélatinisants chlorés est atteinte ou améliorée par addition d'une certaine quantité d'alcool. La quantité moléculaire d'alcool nécessaire pour atteindre cet

état caractéristique de dispersion serait indépendante de la nature de l'alcool, ce qui prouve une action spécifique des oxhydriles alcooliques dans la réaction de gonflement (A. Dobry (75)).

Il est probable que la dispersion soit atteinte grâce à un nouveau phénomène de solvatation de l'acétylcellulose par les fonctions alcooliques qui présentent une affinité spécialement intense pour les oxhydriles libres de la cellulose acétylée :



Cette double solvatation qui obéit à la règle de Highfield s'oppose cependant à la théorie proposée par Esselen (76) qui admet que les fonctions alcooliques sont d'abord attirées par les chaînes cellulosiques, la peptisation étant obtenue par « dissolution », dans les molécules de carbure chloré, des radicaux hydrocarbonés qui hérissent les molécules cellulosiques.

Il semble au contraire que la combinaison d'addition qui se développe entre le carbure chloré et l'acétylcellulose communique à ce composé des propriétés solvoplastiques très accentuées grâce à la présence d'une couche de solvatation fortement électronégative du type : — C(Cl)(Cl)(Cl) (—). Lorsque les oxhydriles non saturés, qui sont à l'origine des forces de valence résiduaires intermacromoléculaires, entrent à leur tour en réaction avec les groupes OH d'une fonction alcoolique, la désassociation des chaînes cellulosiques est très facilitée et se produit pour un taux de solvatation qui peut être très faible suivant le degré de gonflement initial.

En réalité, la composition du mélange carbure-alcool qui conduit, non plus au seuil de coacervation ou de dispersion, mais au pouvoir solvant maximum, est une fonction encore plus compliquée des interactions qui peuvent se réaliser entre les dipoles respectifs. Le mélange qui donne le minimum de viscosité pour l'acétylcellulose (Barthélemy (77)) ou le maximum de pression osmotique (Dobry (78)) est réalisé à raison d'une molécule d'alcool pour deux molécules de gélatinisant chloré environ. Dans le cas d'un acétate de cellulose secondaire, ce mélange correspond approximativement à la solvatation mixte

des groupements acétiques par le carbure chloré et des oxhydriles cellulosiques par l'alcool. Le pouvoir solvant défini par les indices de dilution (Mardles (79)) exige au contraire une proportion équimoléculaire d'alcool et de gélatinisant.

CHAPITRE III

SOLVATATIONS AMENANT LE PHÉNOMÈNE DE DISPERSION

La solubilisation d'un dérivé cellulosique peut être obtenue dans un *solvant direct*, c'est-à-dire dans un composé qui gonfle le haut polymère et le transforme en un collodion de viscosité quelconque.

Dans un très grand nombre de cas, la solubilisation est atteinte dans des *mélanges solvants*, c'est-à-dire que le haut polymère est insensible à l'action de chacun des constituants mais se disperse rapidement dans un mélange de composition convenable. Bien entendu, cette définition est très imprécise puisqu'on peut classer dans cette catégorie les mélanges pour lesquels :

a) L'un des constituants gonfle ou gélatinise fortement le dérivé cellulosique, l'autre ne faisant qu'accentuer ce gonflement jusqu'à la dispersion totale ;

b) L'un des constituants est un solvant direct, l'autre produisant un abaissement notable de viscosité de la solution pour une concentration optimum.

Nous avons tenté d'appliquer à nouveau la méthode des restes à ces deux classes de solvants (solvants directs et mélanges solvants) en remarquant que les mesures d'absorption peuvent être poussées au delà du seuil de gélatinisation grâce à la très *faible vitesse de diffusion* du haut polymère dispersé dans son solvant. Dans un grand nombre de cas, il suffit en effet de verser avec précaution le mélange à étudier, sur le haut polymère pour amener la gélatinisation sans aucune diffusion appréciable, même pendant un temps très long (plusieurs semaines). Le haut polymère reste rassemblé en une couche visqueuse et homogène, assez analogue à un coacervat à la différence près que cette phase n'est pas en équilibre stable avec le liquide surnageant puisqu'elle ne revient pas à son état initial après agitation. Cette démixtion est réalisable avec de nombreux solvants à la seule condition que les densités respectives des phases liquides et visqueuses soient notablement différentes. La proportion du liquide solvant est calculée pour donner, après l'établissement de l'équilibre, une variation maximum de concentration compatible avec la précision de la méthode de dosage adoptée.

I. — Dispersion dans un solvant direct

Solubilisation du nitrate de cellulose dans le phosphate tributylique.

Le phosphate tributylique $O \leftarrow P\text{-}(O\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_3)_3$ est un bon solvant direct du nitrate de cellulose à 12 o/o d'azote environ.

Les essais ont été effectués sur des échantillons de 5 g. de nitrate de cellulose sèche à 12,15 o/o N_2 en présence de solutions de l'ester phosphorique dans CCl_4 (composé sans action solvante sur le dérivé cellulosique).

Durée de gonflement : 8 jours à la température de 18°.

Méthode de dosage indirecte par évaluation des variations de densité des solutions exsudées. Cette méthode est sensible pour des concentrations en ester phosphorique inférieures à 300 o/o. Les résultats ne peuvent malheureusement pas être atteints pour des concentrations au voisinage du seuil de gélatinisation à cause de l'équivalence des densités des deux phases en équilibre (tableau IX).

Tableau IX

Essais	*Système* : Nitrocellulose à 12,15 de N_2. Phosphate tributylique $OP(O(CH_2)_3\text{-}CH_3)_3$. Tétrachlorure de carbone CCl_4.					
	Liquide de gonflement		Concentration initiale o/o en poids	Liquide absorbé		Solvatation. mol. $PO_4C_{12}H_{27}/C_6$
	CCl_4 mol./C_6	$PO_4C_{12}H_{27}$ mol./C_6		CCl_4 mol./C_6	$PO_4C_{12}H_{27}$ mol./C_6	
1	17,99	0,768	7,64	12,89	0,571	0,00
2	20,41	1,280	10,83	11,50	0,783	0,13
3	10,95	5,160	81,43	6,57	3,259	0,41
4	7,99	3,905	84,33	6,46	3,230	0,43
5	8,99	4,660	89,72	5,99	3,261	0,43
6	8,31	4,302	90,07	6,52	3,485	0,39
7	7,49	4,980	118,52	4,86	3,490	0,43
8	5,89	5,195	152,19	3,74	3,449	0,40
9	5,21	5,120	172,69	3,53	3,638	0,38
10	6,13	6,278	177,20	3,21	3,510	0,43
11	4,62	5,790	220,15	2,89	3,839	0,40
12	5,34	7,220	232,88	2,78	3,961	0,44
13	3,85	5,675	253,93	2,32	3,592	0,41
14	4,07	6,780	286,73	2,12	3,710	0,40

Résultats expérimentaux. — Les chiffres consignés ci-dessus et auxquels se rapportent le graphique de convergence et la courbe de solvatation de la figure 16 et de la figure 17 conduisent aux conclusions suivantes :

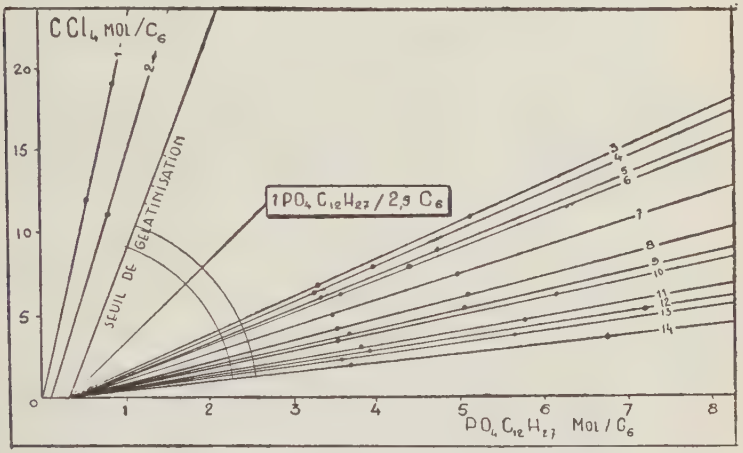


Fig. 16.

1° Le tétrachlorure de carbone n'entre pas apparemment dans la formation d'un composé d'addition avec le nitrate de cellulose ;

2° Le phosphate tributylique est au contraire fixé par la nitrocellulose dès que sa concentration dans le mélange de gonflement provoque le phénomène de gélatinisation (15 o/o environ).

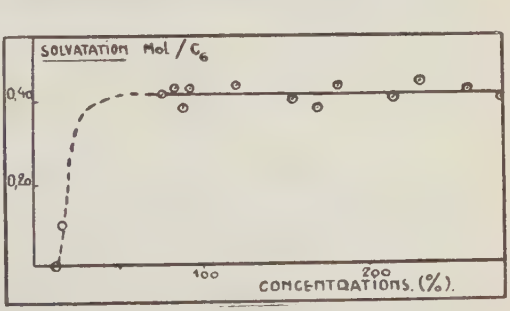


Fig. 17. — Course de solvatation par le phosphate tributylique.

Aux erreurs expérimentales près, la solvatation reste constante même dans des solutions très concentrées en solvant pur (300 o/o). Cette constance du taux de solvatation suggère que *les molécules du haut polymère restent solvatées* par les molécules du solvant non seulement sous la forme gélatinisée, mais également à l'*état de dispersion macromoléculaire.* Le taux de solvatation moyen s'élève à 0,41 mol. de solvant par chaînon C_6, soit :

1 phosphate tributylique — 2,5 groupes nitroglucose à 12,15 N_2.

On ne peut toutefois rien conclure a priori sur la nature des groupes polaires réactifs de la nitrocellulose. Par analogie avec le mode d'union observé par différents auteurs pour le système nitrocellulose-cétone, il est possible d'attribuer l'interaction observée à la présence de deux fonctions polaires respectives $\rangle P \rightarrow O$ et $-O-NO_2$, mais l'hypothèse d'une réactivité de l'oxhydrile cellulosique ne peut être écartée ; la littérature ne donne aucun renseignement infirmant cette proposition.

3° La composition du complexe s'accorde bien avec les dimensions des molécules associées *et certains groupes actifs de l'ester cellulosique doivent rester insaturés.*

II. — Dispersion dans un mélange solvant

L'action solvante du phosphate tricrésylique pur sur le nitrate de cellulose à 12,15 o/o d'azote ne se manifeste que :

1) Par élévation de température vers 69°-70° ;
2) Par addition d'un solvant auxiliaire convenable :
   a) En présence d'un non solvant tel que l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, aucune action de gonflement n'est observée, même en élevant notablement la température ;
   b) L'addition de benzène abaisse légèrement la température critique de gélatinisation ;
   c) Par contre, la solubilité est atteinte, aux températures ordinaires, en présence d'alcool.

La méthode des restes a été appliquée au système nitrate de cellulose-phosphate tricrésylique en se limitant aux phénomènes observés aux températures ordinaires en présence de composés auxiliaires plus ou moins actifs sur l'ester cellulosique.

Résultats expérimentaux

A. — *Système Nitrate de cellulose (à 12,15 N_2)-phosphate tricrésylique-solvant inerte* (CCl_4, C_6H_6).

Quelles que soient les concentrations relatives de l'ester phosphorique dans l'un ou l'autre des solvants, aucune réaction de solvatation ne se manifeste dans ces conditions, mais il est possible qu'en opérant au-dessus de 60° environ, un composé d'addition soit réalisé en présence de benzène.

B. — *Système Nitrate de cellulose (à 12,15 N_2)-phosphate tricrésylique-alcool.*

Pour les solutions alcooliques étudiées, les droites tracées à partir des résultats expérimentaux obtenus (tableau X) convergent dans un large domaine de concentration, en un point qui indique, une fois de plus, une réaction d'addition entre le polymère et le gélatinisant (phosphate tricrésylique).

Tableau X

Systèmes Nitrate de cellulose à 12,15 N_2.
Phosphate tricrésylique $OP(OC_6H_4CH_3)_3$.
Alcool.
Température 18°. Résultats rapportés a 5 gr. d'ester cellulosique

Essais	Liquide de gonflement			Liquide absorbé		Solvatation
	Alcool gr	$PO_4C_{21}H_{21}$ gr	Concentration initiale o/o	Alcool gr	$PO_4C_{21}H_{21}$ gr	par $PO_4C_{21}H_{21}$ gr
			I. — *Méthanol.*			
1	33,701	9,382	27,84	20,411	5,785	0,26
2	35,469	11,880	33,49	22,306	7,599	0,34
3	29,408	11,875	40,39	20,450	8,343	0,27
4	28,521	14,874	52,15	16,714	8,957	0,58
5	19,315	12,111	62,70	15,187	9,675	0,69
6	22,438	19,247	85,79	14,406	12,570	0,59
7	16,558	21,942	132,53	11,531	15,356	0,24
8	14,798	26,043	175,99	11,632	20,475	0,02
9	13,603	31,131	228,85	9,008	20,621	0,01
			II. — *Ethanol.*			
1	35,695	8,023	22,48	28,025	6,343	0,21
2	37,852	13,315	36,77	22,421	8,470	0,56
3	27,691	14,478	56,35	19,130	10,956	0,69
4	27,328	16,015	58,68	19,108	11,415	0,75
5	19,417	15,133	77,95	16,451	12,935	0,75
6	20,382	17,102	83,90	15,230	12,960	0,71
7	21,478	19,908	92,68	15,590	14,704	0,56
8	14,157	19,589	138,36	11,302	15,699	0,31
9	19,808	29,421	186,11	10,599	19,796	0,20
			III. — *Propanol.*			
1	35,310	10,215	28,93	19,363	5,695	0,21
2	27,228	11,580	42,53	24,665	10,546	0,59
3	22,895	10,718	46,82	20,305	9,598	0,81
4	24,909	15,235	61,16	17,741	11,143	1,01
5	22,977	15,801	69,20	15,620	11,061	1,10
6	20,888	19,286	92,33	14,219	13,455	0,99
7	15,479	19,187	123,95	11,801	14,849	0,94
8	14,958	22,859	152,79	10,636	16,440	0,64
9	13,441	27,221	202,52	9,704	19,663	0,28

Tableau X *(fin)*

IV. — *Butanol*.

1	30,371	6,040	19,88	11,280	2,393	0,24
2	41,255	13,738	30,87	19,999	6,299	0,24
3	33,742	12,950	38,38	27,709	10,612	0,42
4	23,366	12,846	54,98	19,677	10,929	0,83
5	28,388	16,173	56,98	24,016	13,873	1,24
6	27,703	17,148	61,89	20,833	13,190	1,19
7	26,109	16,626	63,68	20,505	13,279	1,03
8	27,619	18,948	68,60	18,813	13,318	1,28
9	27,231	24,953	91,63	16,639	15,779	1,36
10	23,646	24,566	103,89	14,846	15,888	1,25
11	18,112	22,494	124,19	13,763	17,403	1,29
12	20,935	30,732	146,78	12,821	19,202	1,05
13	13,809	23,259	168,65	9,971	17,068	0,91
14	14,175	24,055	169,74	10,708	18,314	0,56
15	12,283	31,689	257,99	7,389	19,189	0,30
16	9,522	28,860	303,10	6,868	20,914	0,15

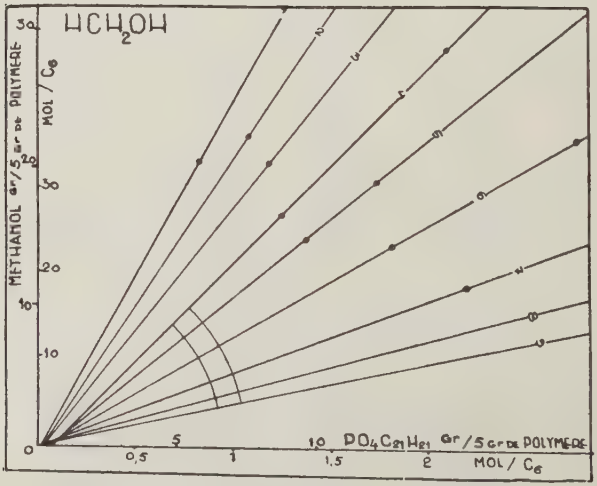


Fig. 18. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère-mélange solvant.

En réalité, il apparaît sur les différents graphiques (fig. 19, 20, 21, 22) que le *solvant auxiliaire* (alcool) *intervient également dans la réaction de solvatation*. L'existence de ce solvate ternaire (polymère-ester phosphorique-alcool) semble justifiée par :

1) La position du sommet de convergence hors de l'axe des abscisses

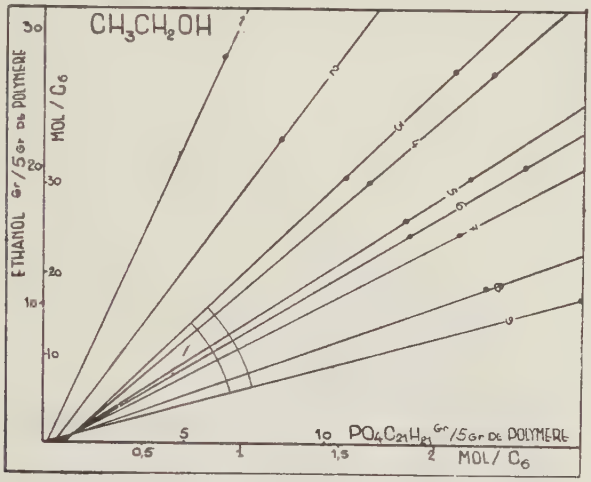


Fig 19. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère-mélange solvant.

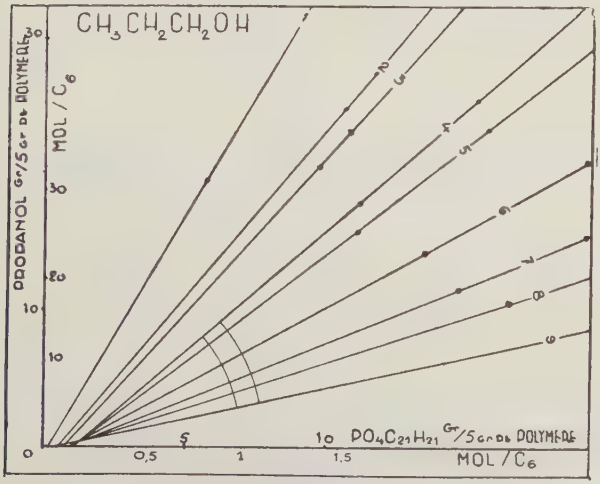


Fig. 20. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère-mélange solvant.

en un point (x_0, y_0) dont l'ordonnée non négligeable correspond à un certain taux de fixation de l'alcool.

2) L'allure des courbes qui expriment le taux apparent de solvatation (a) par le phosphate organique en fonction des concentrations (c) (fig. 22) :

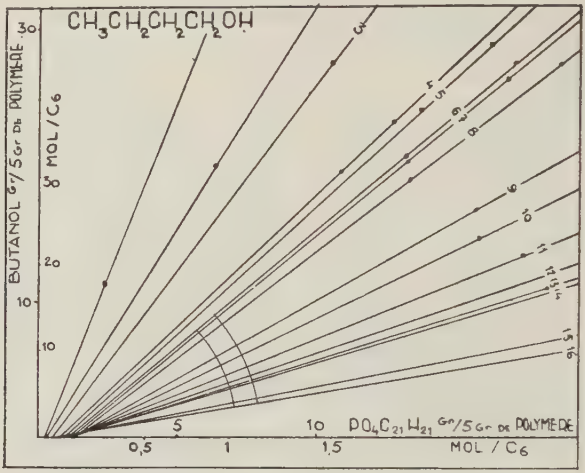


Fig. 21. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère mélange solvant.

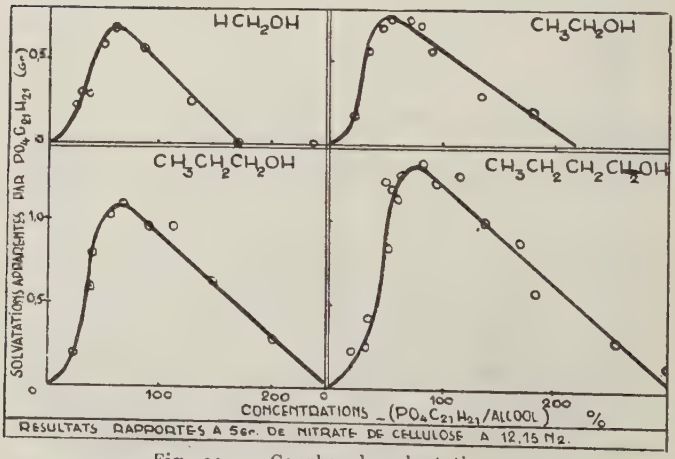


Fig. 22. — Courbes de solvatation par le mélange phosphate-tricrésylique alcool.

TABLEAU XI

Alcool	Concentrations		Solvatation apparente par $OP(OC_6H_4CH_3)_3$	
	c_m	C_m	a_m	A_m
Méthanol	55	0,045	0,70	0,10
Ethanol	60	0,070	0,75	0,11
Propanol	80	0,115	1,10	0,16
Butanol	90	0,152	1,35	0,20

c_m . . . . . Concentrations en poids phosphate/alcool.
C_m . . . . . Concentrations moléculaires $\frac{\text{mol. phosphate}}{\text{mol. phosphate + alcool.}}$
a_m . . . . . Grammes pour 5 g. de nitrate de cellulose.
A_m . . . . . Molécules par groupe C_6.

a) L'absorption du gélatinisant augmente et se stabilise aux environs du seuil de gélatinisation (seul le méthanol gélatinise en absence de phosphate tricrésylique) (tableau XI).

b) Pour des concentrations plus élevées, la courbe $a = f(c)$ présente une partie décroissante approximativement rectiligne qui, aux erreurs expérimentales près, semble traduire l'intersection analytique du faisceau de droites d'équation $\frac{y - y_0}{x - x_0} = \frac{1}{0}$ par l'axe des abscisses (fig. 3). Lorsque le sommet $(x_0 y_0)$ est situé sur cet axe $(y_0 = 0)$, la courbe $a = f(c)$ devient une droite parallèle à l'axe de coordonnée (cas du système nitrate de cellulose-phosphate tributylique).

Remarque. — Lorsque la concentration en gélatinisant indirect augmente, l'absorption tend à devenir négligeable, car, par hypothèse, le polymère n'est pas dispersable dans ce seul composé. Pour les systèmes étudiés, ce phénomène ne doit pas intervenir, car la précipitation de l'ester cellulosique n'apparaît que pour des concentrations en phosphate qui dépassent de beaucoup les valeurs pour lesquelles la solvatation expérimentale est très faible.

α) *Solvatation par l'alcool.* — Bien qu'assez imprécis, les taux de fixation sont compris, suivant les cas, entre 0,3 et 1 mol. d'alcool par chaînon nitroglucose (tableau XII), ce qui correspond, pour les deux premiers alcools du moins, à une interaction de une molécule d'alcool au minimum par oxhydrile cellulosique non estérifié.

Tableau XII

Alcool	Poids mol.	Solvatation par l'alcool	
		Pour 5 gr de nitrate	Par chaînon C_6
Méthanol	32	0,400-0,600 gr	0,7-1 mol.
Ethanol	46	0,400-0,600 »	0,5-0,7 »
Propanol	60	0,400-0,600 »	0,3-0,5 »
Butanol	74	0,400-0,600 »	0,3-0,5 »

L'hypothèse d'une association polaire entre l'alcool et les groupements esters ne doit pas être rejetée a priori, mais on peut remarquer que le trinitrate de cellulose n'est plus gélatinisé par une solution alcoolique de phosphate tricrésylique.

β) *Solvatation par le phosphate tricrésylique.* — Les proportions de ce gélatinisant qui entrent dans la composition du solvate sont légèrement supérieures (tableau XIII) aux valeurs des maxima des courbes de solvatation puisque les faisceaux de convergence sont inclinés sur l'axe des abscisses.

Les taux de solvatation sont d'autant plus élevés que le poids moléculaire et par suite le pouvoir dispersif de l'alcool sont plus faibles. Ces résultats impliquent que les interactions entre les groupes réactifs du nitrate de cellulose (OH et ONO_2) et les deux fonctions solvantes (ester phosphorique et alcool) n'admettent pas de spécificité absolue.

Tableau XIII

Alcool	Solvatation réelle par $OP(OC_6H_4CH_3)_3$	
	s_1	S_1
Méthanol	0,90	0,13
Ethanol	1,10	0,16
Propanol	1,30	0,19
Butanol	1,60	0,23
x_0	Grammes pour 5 g. de nitrate de cellulose.	
X_0	Molécules par groupe C_6.	

La solvatation étant maximum en présence de l'alcool le moins actif (butanol) on peut considérer qu'en absence d'alcool le complexe répond au minimum de la formule :

1 phosphate tricrésylique — 4 groupes nitroglucose 12,15 N_2.

Ce taux de solvatation est sans doute atteint en gélatinisant le polymère à la température de 70° dans le phosphate pur ou en incorporant ce composé comme plastifiant dans un film nitrocellulosique. Il correspond sensiblement aux dimensions respectives des molécules en présence.

CHAPITRE IV

MÉCANISME DE LA SOLUBILISATION

Ces différents exemples confirment une certaine liaison entre le développement des réactions de solvatation sur le polymère cellulosique et les états de gonflement observés. Si, dans certains cas, ces réactions ne produisent qu'un gonflement peu important, le plus souvent les forces d'interaction macromoléculaires sont perturbées à un tel point que la gélatinisation se produit pour un taux de fixation convenable.

α) Quand certaines forces d'attraction subsistent entre les chaînes solvatées, la dispersion n'est complète que pour des molécules peu polymérisées pour lesquelles les associations intermoléculaires sont peu intenses. Les proportions relatives des molécules dissoutes et gélatinisées (ou coacervées) obéissent à un *équilibre thermodynamique défini*, en ce sens que la concentration de la phase dissoute est limitée par le pouvoir dispersif du gélatinisant vis-à-vis des molécules d'un degré de polymérisation donné. Cette faible concentration est suffisante pour saturer le solvant au même titre qu'un cristalloïde, mais insuffisante en pratique pour invalider la règle d'Oswald (80) suivant laquelle la solubilité partielle d'un polymère ne dépend pas de la quantité de l'agent de dispersion.

Lorsque les forces de réseau deviennent très négligeables, les molécules de toutes dimensions tendent vers l'*état entropique* maximum sous l'influence de l'agitation thermique. Même les molécules les plus polymérisées peuvent se désassocier et passer en solution.

Indépendamment des valeurs relatives des énergies d'association du polymère lui-même et de celles du complexe polymère-solvant, il semble que la notion d'*empêchement stérique* soit un facteur important

dans les actions de gonflement. Ce fait est mis en évidence par l'action de plusieurs esters phosphoriques sur le nitrate de cellulose (tableau XIV).

Tableau XIV

Ester phosphorique	Formule	Poids moléculaire	Action solvante sur le nitrate de cellulose à 12,15 N_2
Triméthylique. . . .	$OP(OCH_3)_3$.	140	Solvant direct à 20°
Triéthylique	$OP(OC_2H_5)_3$.	182	Solvant direct à 20°.
Tributylique	$OP(OC_4H_9)_3$.	266	Solvant direct à 20°.
Triphénylique. . . .	$OP(OC_6H_5)_3$	326	Non solvant. Solvant à 50° ou en présence d'alcool.
Tricrésylique	$OP(OC_6H_5CH_3)_3$.	368	Non solvant à 20°. Solvant à 70° ou en présence d'alcool.
Trinaphtylique (α ou β).	$OP(OC_{10}H_7)_3$.	576	Non solvant même à chaud ou en présence d'alcool

La force d'attraction qui résulterait de la présence d'un dipole local sur le solvant doit en effet rester indépendante des dimensions de cette molécule.

1° Les molécules de petites dimensions et qui sont douées d'une activité convenable peuvent pénétrer dans l'enchevêtrement des chaînes cellulosiques pour provoquer une désassociation plus ou moins poussée.

2° Celles qui ont un encombrement spatial plus important ne sont pas, en général, des solvants directs, non pas en raison de leur faible réactivité mais surtout parce qu'elles ne peuvent s'introduire d'elles-mêmes dans le réseau du polymère sauf dans deux cas :

a) Si la *température* atteint une valeur suffisante pour diminuer l'état de cohésion (1) du polymère.

b) Si une *solvatation auxiliaire* gonfle simultanément le polymère. Une telle influence a été remarquée par J. Desmaroux et T. Petitpas (16) dans la solubilisation de la nitrocellulose par le camphre en milieu alcoolique. Nous avons retrouvé cette « action catalytique » de l'alcool vis-à-vis de l'activité du phosphate tricrésylique en précisant que l'alcool joue également un rôle de solvatation au même titre que le

(1) Bien qu'il existe en général une température critique (maximum) de miscibilité, dans un grand nombre de cas, la solubilité est facilitée par un abaissement de température (Berl et Kœrder (81), Papkov (82)). Les énergies de solvatation étant augmentées au détriment de l'agitation thermique, il est possible en effet, que, à basse température, les énergies d'agrégation des macromolécules soient inférieures à celles du polymère et du solvant.

gélatinisant ; *on peut supposer en première approximation que l'alcool solvate d'abord les oxhydriles nitrocellulosiques dans les régions les plus désorganisées du polymère, facilite ainsi la pénétration de la grosse molécule de phosphate tricrésylique qui solvate à son tour le polymère et cree une action de dispersion énergique.*

Si, par contre, on choisit un agent auxiliaire de dispersion ayant un volume moléculaire plus élevé, ses capacités de pénétration intra-réticulaire et par suite son pouvoir de solvatation ne peuvent se manifester et un problème analogue se présente à nouveau.

Un tel mécanisme doit pouvoir être envisagé pour un grand nombre de mélanges solvants. Il confirme d'ailleurs la règle empirique dégagée depuis longtemps par Highfield pour la solubilité des polymères dipolaires dans des mélanges solvants également dipolaires.

CHAPITRE V

MÉCANISME DE LA PLASTIFICATION

I. — Introduction

Les phénomènes de plastification répondent à des caractéristiques assez analogues à celles d'un gonflement puisqu'il est admis que les films ou les masses ainsi traitées doivent leurs propriétés mécaniques à la présence intraréticulaire des molécules d'un plastifiant.

Ce gonflement qui correspond, en général, à une augmentation réelle des distances intermoléculaires, est réalisé en pratique lorsque le plastifiant incorporé dans une solution du polymère, possède une tension de vapeur assez négligeable pour subsister dans le gel cellulosique qui est reconstituée après élimination du solvant. Ce dernier exerce donc l'effet de dispersion indispensable à la pénétration du second composé entre les chaînes cellulosiques, mais cette action est beaucoup plus profonde puisque les macromolécules sont a priori désassociées dans un solvant réel. La plastification se présente donc comme une cristallisation du haut polymère autour des molécules du plastifiant.

En réalité, le choix du plastifiant est lié à plusieurs facteurs. Parmi les plus importants figurent :

a) La compatibilité du système polymère-plastifiant ;

b) La modification des propriétés mécaniques.

Aucun accord ne semble exister pour définir plusieurs catégories de plastifiants (gélatinisants, amollisseurs, adoucisseurs, assouplissants, etc.). Il apparaît alors plus rigoureux de les classer suivant *l'intensité* de l'action de solvatation qu'ils exercent vis-à-vis du polymère. Cette action se rattache d'ailleurs avec les caractères de compatibilité (Reinhart (83), Kraus (84)) (car les plastifiants choisis parmi les gélatinisants peuvent en général être supportés en proportion plus importante) et, dans une certaine mesure, avec les améliorations des caractéristiques dynamométriques des films ou des masses plastifiées. Certains auteurs (Gloor et Gilbert (58)) supposent même que des plastifiants multipolaires peuvent non seulement assurer un certain écartement des chaînes cellulosiques mais former des ponts intermoléculaires qui apportent des caractères mécaniques parfois en contradiction avec la définition de la plasticité. Enfin, la fixation de la structure d'un film au cours de sa formation peut être sensible aux interactions mises en jeu.

Le camphre, par exemple, est considéré comme le type d'un plastifiant gélatinisant du nitrate de cellulose. Les études ci-dessus confirment que les phosphates organiques exercent également une action marquée de solvatation pour cet ester alors que le phosphate triphénylique ne semble pas former de composés d'addition stables avec l'acétylcellulose, dans les conditions expérimentales adoptées du moins, c'est-à-dire en étudiant ses possibilités de solvatation en présence de non-solvant ou d'un gélatinisant de l'acétate de cellulose secondaire aux températures ordinaires. Le phosphate triphénylique peut donc avoir un rôle de plastification qui se rapproche davantage de celui de l'huile de ricin pour les nitrates de cellulose.

Quelles que soient les actions de solvatation réalisées, le mécanisme de la plastification semble avoir certains points communs avec les phénomènes d'*inclusions* que l'on peut observer sur les substances polymérisées (Staudinger (85), Champetier et Clément (86)).

II. — Phénomènes d'inclusions dans les esters cellulosiques

Les capacités d'absorption par simple imbibition de composés organiques liquides dépendent de la nature et de la structure du polymère cellulosique étudié ainsi que des propriétés lyophiles des composés absorbés.

Voici les gonflements obtenus en plongeant des films d'acétylcellulose à 54,45 o/o de CH_3CO_2H (épaisseur 15/100 mm.) dans quelques liquides organiques, à la température de 25° (tableau XV) (fig. 23).

TABLEAU XV

Liquide d'imbibition	Gonflement maximum (o/o en poids)	Temps d'imbibition (en heures)
HCH_2OH	29,2	200
C_6H_6	22,1	280
$C_6H_5CH_3$	17,6	500
$C_6H_4(CH_3)_2$	5,3	600
CCl_4	3,3	300

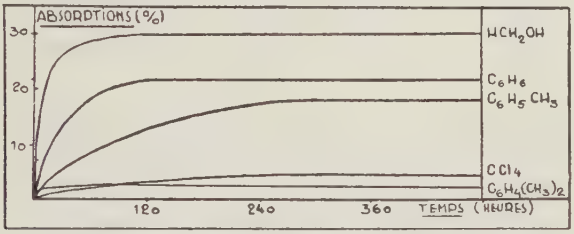


Fig. 23. — Cinétique de l'absorption de différents composés par l'acétylcellulose.

Ce phénomène d'absorption est réversible puisque l'élimination des composés volatils est complète et très rapidement obtenue par simple séchage des films gonflés.

On modifie complètement le mode d'absorption en dispersant préalablement ou simultanément le dérivé cellulosique dans un solvant réel ou un gélatinisant. Cette dispersion semble réaliser ipso facto un gonflement intra-réticulaire ; par contre, les masses ou les films formés par évaporation du solvant auxiliaire conservent une quantité assez importante du composé volatil qui ne s'élimine que difficilement du réseau cellulosique sous l'action d'un vide ou d'un chauffage prolongé. Il semble donc que les molécules du non-solvant demeurent entre les chaînes cellulosiques par un phénomène d'insertion à la faveur d'un gonflement intraréticulaire préalablement important.

L'observation de ce phénomène consiste simplement à gélatiniser dans différents mélanges (solvant et composé à étudier) de compositions variables, plusieurs échantillons du dérivé cellulosique (2 g.) placés dans des vases tarés de dimensions identiques. Après gonflement pendant 2 heures à 20°, puis à l'étuve à 50°-60°, on évapore les solvants en poussant le chauffage à 75°. Cette action est poursuivie pendant plusieurs jours, les échantillons tarés étant régulièrement pesés après refroidissement sous vide. La perte de poids des masses

cellulosiques plus ou moins homogènes ou précipitées est importante au début de l'évaporation puis se stabilise pour ne varier que lentement au cours du temps. Le phénomène est remarquable par le fait que l'élimination complète des molécules incluses, après dispersion auxiliaire, nécessiterait plusieurs jours de chauffage alors que quelques minutes suffisent lorsque l'absorption est effectuée par imbibition. Des mesures comparatives peuvent être faites en limitant le temps d'évaporation à 200 heures.

Les résultats obtenus sont en relation :

1° Avec la nature des molécules incluses. Celles qui sont douées d'un certain pouvoir de solvatation peuvent transgresser d'une chaîne cellulosique sur une autre, ce qui diminue le taux d'absorption. En particulier, cette rétention existe pour les solvants eux-mêmes (auto-inclusion) qui ne peuvent s'éliminer en totalité de la masse polymérisée ;

2° Avec le pouvoir dispersif du mélange solvant réalisé en modifiant la proportion du composé organique. En exprimant le taux d'absorption en fonction de la composition du mélange, les courbes présentent un maximum assez bien défini. Voici les résultats correspondants à ces maxima de rétention (tableau XVI) :

Tableau XVI

Ester cellulosique	Agent dispersif	Auto-inclusion o/o en poids	Molécules incluses (A)	Inclusion maximum	
				o/o en poids	Mol. A/groupe C_6
Acétate de cellulose à 54,45 de CH_3CO_2H.	Acétone . . .	1,1	CCl_4	10,6	1/6 cm.
	Méthyléthylcétone . . .	1,2	»	11,7	1/5 »
	Dioxane . . .	3,4	»	9,5	1/6 »
	Chloroforme .	2,3	»	9,7	1/6 »
	Chlorure de méthylène .	2,4	»	11,8	1/5 »
	Dichloréthane .	0,6	»	6,7	1/9 »
	Acétone . . .		C_6H_6	3,2	1/9 »
	Acétone . . .		$C_6H_5CH_3$	2,8	1/9 »
Nitrate de cellulose à 12,15 N_2.	Acétone . . .	2,2	CCl_4	65,2	1/1 »
	» . . .	2,2	$CHCl_3$	6,9	1/6 »
	» . . .	2,2	$C_2H_4Cl_2$	5,5	1/8 »

Inclusion après 100 heures de chauffage à 75°.

Lorsque la concentration du non-solvant produit une précipitation du collodion cellulosique, on observe une chute rapide de la rétention qui est nulle en présence de non-solvant. En fait, les compositions des mélanges et par suite les taux d'absorption sont, au cours de l'évaporation, sensibles aux différences des tensions de vapeur des liquides en présence.

Il est vraisemblable que le phénomène de plastification s'apparente à un gonflement intraréticulaire puisque cette opération diminue notablement les possibilités d'inclusions. Si on admet, en effet, que les

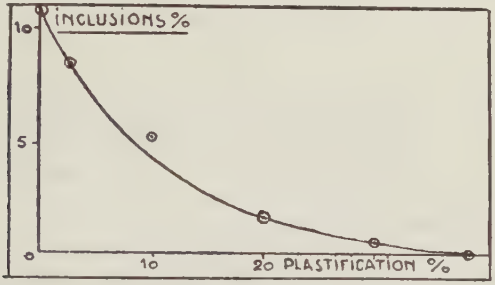


Fig. 24. — Influence de la plastification sur le pouvoir de rétention CCl_4

inclusions sont réalisées entre les chaînes cellulosiques dispersées, puis réassociées, on conçoit que, si par un mécanisme très analogue on emprisonne des molécules non volatiles et de dimensions plus considérables, les espacements intermoléculaires resteront suffisants pour que les molécules les plus petites puissent s'échapper du réseau polymérisé en même temps que le solvant.

Seule, la présence intermoléculaire du plastifiant et non son pouvoir de solvatation semble devoir être considérée, puisque les inclusions de CCl_4 dans l'acétylcellulose (en présence d'acétone) sont supprimées en présence de 25 à 35 o/o de phosphate triphénylique (fig. 24). Cette quantité limite de plastifiant traduit un gonflement intermoléculaire d'une molécule pour quatre chaînons glucose environ.

Cette action secondaire d'un plastifiant sur l'évaporation des solvants doit vraisemblablement s'exercer dans les opérations de séchage des films cellulosiques fraîchement coulés.

TROISIÈME PARTIE

NATURE DES RÉACTIONS DE SOLVATATION

Introduction

Nous avons vu que les propriétés thermodynamiques des polymères polaires, tels que les dérivés cellulosiques, doivent être abordées en tenant compte de certaines interactions physico-chimiques qui affectent aussi bien les chaînes polymérisées entre elles, que celles-ci et des molécules non polymérisées. Dans un grand nombre de cas, cette dernière forme d'interaction correspond à une véritable réaction de solvatation, c'est-à-dire d'une immobilisation stable, sur le polymère, de molécules capables de produire une action de gonflement variable ou de faire apparaître certaines propriétés solvo-plastiques.

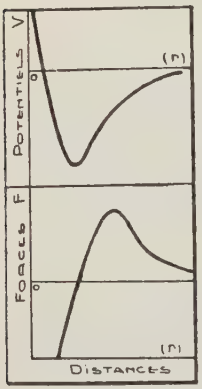


Fig. 25.

Les forces intermoléculaires procèdent de plusieurs origines qui offrent d'ailleurs quelques caractères communs avec les forces de liaisons principales interatomiques. Quelle que soit son origine, la force qui s'exerce entre deux particules quelconques peut être représentée par un facteur potentiel, défini en fonction de la distance d'interaction (r).

$$V = \int_r^\infty F dr.$$

Dans le cas fréquent où les deux particules admettent un état d'équilibre stable en se maintenant à une distance r_0, la courbe $V = \varphi(r)$ présente un minimum qui traduit un effet d'attraction lorsque les particules s'éloignent et un effet de répulsion dans le cas contraire (fig. 25).

Les associations intermoléculaires sont caractérisées par une courbe de potentiel qui présente un minimum plus ou moins accentué (1 000 à 10 000 cal./mol.), mais beaucoup moins prononcé que pour les liaisons de valences interatomiques (50 000 à 200 000 cal./mol.). Ces énergies

de liaisons varient avec la nature des fonctions réagissantes et avec la température qui contrarie la stabilité de la solvatation par exaltation de l'agitation thermique (Le taux de solvatation est une fonction $f(T) = Ae^{\frac{V}{RT}}$ de la température).

1) *Origine des liaisons intermoléculaires.*

On distingue quatre types de liaisons apparentées aux forces dites de Van der Waals. Nous les rappellerons brièvement :

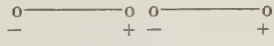
a) *Interactions par effet de dispersion* (London). — Lorsque les mouvements électroniques de deux particules voisines sont en accord de phase, l'énergie totale mise en jeu dépend de la distance d'interaction électrodynamique (r) des polarisabilités (α) et (α') ainsi que des énergies d'ionisation (E) et (E').

$$V(r) = -\frac{3}{2}\frac{\alpha\alpha'}{r^6}\frac{EE'}{E+E'}.$$

Les forces résultantes sont responsables de l'association des molécules non polaires qui ont tendance à se placer parallèlement à leur axe ou à leur plan de polarisabilité maximum (Briegleb).

b) *Interactions par effet d'orientation* (Keeson). — Deux molécules polaires, c'est-à-dire assimilables à deux doublets de moments μ_1 et μ_2 occupent l'une des deux positions (parallèle ou antiparallèle) qui correspond à une énergie de cohésion maximum :

$V_1 = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$ position parallèle



$V_2 = -2\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$ position antiparallèle

Des moments polaires partiels (moments de liaison) de certains groupements atomiques peuvent être définis sur une molécule quelconque ; les interactions moléculaires se développent alors sous l'action de ces dipôles locaux.

c) *Polarisation par effet d'induction* (Debye). — Sous l'influence d'un champ extérieur (H), une molécule de polarisabilité (α) acquiert un moment induit $\mu = \alpha H$. Le champ inducteur peut provenir d'une molécule polaire, cette induction temporaire se faisant sentir sur plusieurs molécules successives. Suivant les dispositions relatives du dipôle promoteur, les potentiels sont exprimés par :

$$V_1 = -2\frac{\mu^2\alpha}{r^6} \qquad \text{position parallèle,}$$

$$V_2 = -\frac{1}{2}\frac{\mu^2\alpha}{r^6} \qquad \text{position perpendiculaire.}$$

d) *Interactions du type « liaison hydrogène ».* — Par son origine et son intensité, cette liaison est assez proche des liaisons covalentes puisqu'elle provient d'un échange électronique entre un atome « donneur » et l'hydrogène qui joue le rôle « d'accepteur ». Les modalités et les conséquences importantes de ce type de liaison seront discutées plus loin.

2) *Conséquences relatives aux polymères cellulosiques.*

Les interactions par effet de dispersion, qui ne s'exercent qu'à courte distance, peuvent se développer entre les chaînes cellulosiques en supposant que la cohésion de plusieurs nappes macromoléculaires formées par des chaînes associées par des liaisons hydrogène est assurée par des effets de dispersion entre des cycles glucosiques situés dans des plans parallèles.

Les interactions par effet d'orientation qui sont prédominantes (même lorsque les molécules sont éloignées) jouent un rôle fondamental dans la majorité des réactions d'addition mais la littérature fournit peu de renseignements sur les dispositions respectives des dipôles qui entrent en réaction. Les associations du type polymère-polymère seraient dues à une disposition antiparallèle des fonctions polaires et l'on admet que les propriétés solvoplastiques résultent, non pas de la valeur élevée des attractions d'un solvant mais au contraire d'une action de répulsion de la part des groupements moléculaires de mêmes signes placés en vis-à-vis sur deux chaînes solvatées.

En réalité, le problème de l'apparité des dipôles ne semble avoir été résolu que dans le domaine des associations micellaires.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE DIPOLAIRE DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES ET DES AGENTS DE SOLVATATION ÉTUDIÉS

1° *Structure des esters nitriques et acétiques.*

L'action de l'acide nitrique sur la cellulose correspond à une estérification d'oxhydriles alcooliques et non à une réaction de nitration. Le terme « nitrocellulose » est donc incorrect car il implique, pour ce

composé, une structure analogue à celle des dérivés nitrés des hydrocarbures organiques.

En collaboration avec H. Lenormant (87), au laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne de M. Lecomte, nous avons tenté de préciser la structure des groupements esters des nitrates alcooliques. Nous rappellerons les résultats uniquement obtenus par la spectrographie dans l'infra-rouge dans la région de 5 à 8 μ à l'aide d'un appareil à prisme de fluorine de pouvoir dispersif élevé, en se basant en particulier sur les analogies spectrographiques de différents composés oxyazotés et oxycarbonés pour lesquels les masses susceptibles d'entrer en vibration sont assez équivalentes.

a) *Dérivés nitrés et sels métalliques d'acides carboxyliques.* — Différentes études spectrales font admettre une résonance quantique entre les deux atomes d'oxygène liés à l'azote ou au carbone :

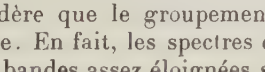
Ces structures sont caractérisables toutes deux par deux bandes d'absorption assez rapprochées situées à :

7.20-7,00 μ		6,50-6,30 μ
1 380-1 400 cm^{-1}	et	1 538-1 587 cm^{-1}
(ν sym.)		(ν antisym.)

ainsi que par une bande localisée à :

11,11 μ
900 cm^{-1}
(δ ang.).

b) *Nitrites et formiates organiques.* — Les deux structures admises



sont assez analogues si l'on considère que le groupement — CH a une masse voisine de celle de l'azote. En fait, les spectres d'absorption sont très voisins et montrent deux bandes assez éloignées situées vers :

8,65 μ (1)	et à	6,00-5,80 μ
1 157 cm^{-1}		1 660-1 730 cm^{-1}

La bande située à 5,80 μ, commune aux esters, acides, cétones et aldéhydes, traduit l'existence du radical $\rangle C = O$. La double liaison $— N = O$ serait alors responsable de la bande à 6,00 μ alors que pour

(1) Résultats inédits communiqués aimablement par M. J. Lecomte.

les hydrocarbures nitrés ou les sels d'acides ionisables, le phénomène de résonance supprime bien la double liaison $-N=O$ ou $>C=O$.

c) *Nitrates organiques* (nitrate de cellulose). — Trois types de structures ont été proposés pour les esters nitriques de formule brute $R-O-NO_2$:

(I) $R-O-N\langle^{O}_{O}$ (II) $R-O-O-N=O$ et (III) $R-O-N\langle^{O}_{O}$

L'hypothèse d'une nouvelle résonance quantique (I) émise par Pauling (88) d'après des études de diagrammes électroniques a servi de base aux calculs de Chedin (89), Lecomte et J.-P. Mathieu (90) d'après des déterminations de spectres Raman et infra-rouges.

La formule (II) a été envisagée par Staudinger (91) d'après des mesures réfractométriques de Bruhl. Dans une étude également antérieure sur le pouvoir réducteur des nitrooxycelluloses, Vignon (92) semble avoir déjà suggéré une telle constitution peroxydique.

Le spectre que nous avons obtenu pour le nitrate de cellulose (à 12,15 o/o N_2) s'identifie parfaitement avec celui des nitrates alcooliques (93). En plus des bandes relatives aux fonctions CH, CH_2, CH_3 (et OH pour l'ester cellulosique), la fonction oxyazotée révèle deux bandes très intenses localisées à :

5,97 μ	et à	7,80 μ
1 675 cm^{-1}		1 283 cm^{-1}

Le pouvoir de résolution de l'appareil utilisé est suffisant pour montrer que les spectres de ces composés sont totalement différents de ceux des dérivés nitrés vrais. On ne peut supposer d'autre part que les différences de fréquence des groupes nitriques sont attribuables à la présence d'un oxygène entre la fonction NO_2 et le radical hydrocarboné puisque d'une façon parallèle, les deux catégories de sels oxycarbonés de formule :

$R-C\langle^{O(-)}_{O}$ et $R-O-C\langle^{O(-)}_{O}$

ont des spectres tout à fait comparables et en accord avec une résonance quantique entre les deux atomes d'oxygène.

La forme (I) $R-O-N\langle^{O}_{O}$ est donc peu compatible avec les résultats obtenus par la spectrographie dans l'infra-rouge.

Par contre, la présence commune d'une bande vers 6,00 μ caractéristique du radical $-N=O$ pour les nitrites et les nitrates organiques ne s'oppose pas aux deux formes :

(II) $R-O-O-N=O$ et (III) $R-O-M\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$.

On remarque cependant que dans la forme (II) la double liaison $-N=O$ est liée à une seule masse spectrographique au même titre que les nitrites ou les esters formiques :

$\boxed{R-O-O}-N=O$	Bandes à 7,80 et 6 μ.
$\boxed{R-O}-N=O$	» 8,65 et 6 μ
$\boxed{R-O}-C(=O)-H$	» 8,65 et 5,80 μ.

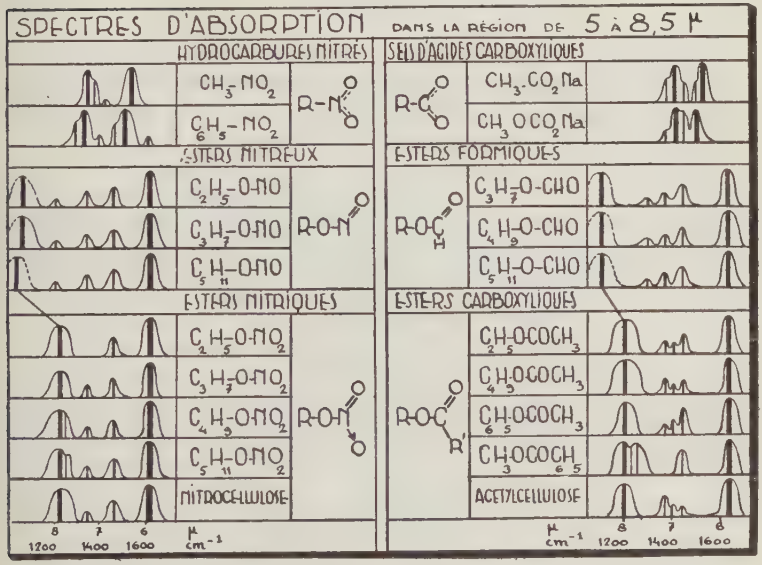


Fig. 26.

Dans la forme (III) $\boxed{R-O}-N\begin{matrix}O\\\boxed{O}\end{matrix}$, le radical est relié au contraire à deux masses atomiques notables. Le spectre d'absorption des esters nitriques devrait donc se rapprocher de celui des esters d'acides carboxyliques pour lesquels la structure $R-O-C\begin{matrix}O\\R'\end{matrix}$ est considérée comme la plus probable.

Ce raisonnement se trouve effectivement justifié. On peut vérifier que la bande d'absorption du groupe $\rangle C=O$ de plusieurs esters carboxyliques (dont l'acétylcellulose) se situe à nouveau vers 5,75 μ, (1 739 cm^{-1}) et est donc peu influencée par la masse du radical R'. La présence d'une seconde bande intense vers 8,00 μ (1 250 cm^{-1}) très analogue à la bande située à 7,80 μ pour les esters nitriques, peut d'autre part être attribuée à un déplacement de la bande située à 8,65 μ des esters formiques, à la suite d'une substitution d'un radical R' à l'atome d'hydrogène (fig. 26).

En conclusion, les analogies spectrales des esters nitriques et d'acides carboxyliques éliminent la forme $R-O-O-N=O$ en faveur de la structure $R-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$ pour laquelle les coordinences de l'azote semblent respectées par absence de mésomérie ou du moins, un état de résonance beaucoup moins marqué que pour les dérivés nitrés ordinaires. Cette constitution traduit assez bien certains caractères chimiques des nitrates cellulosiques, en particulier leur instabilité.

La formation de composés d'addition doit se rattacher à la forte polarité des mouvements esters. Le moment électrique des nitrates alcooliques varie entre 2,90 et 3 D, ce qui correspond à un moment de liaison important. Celui des fonctions $\rangle C=O$ est du même ordre de grandeur puisqu'il s'élève à 2,7 D en moyenne.

2° *Structure de l'acide ortho-phosphorique et de ses esters.*

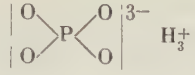
a) Les coordinances de l'atome de phosphore sont satisfaites en admettant pour les phosphates organiques une constitution pyramidale du type :

$$\left.\begin{matrix}R-O\\ R-O\\ R-O\end{matrix}\right\rangle P\rightarrow O.$$

L'existence d'une nouvelle liaison semi-polaire, qui serait d'ailleurs justifiée par des calculs de parachor (Smith (94) confère à la molécule un moment dipolaire élevé (2,79 D pour le phosphate triphénylique d'après Cowley (95)).

Les associations réalisées entre le nitrate de cellulose et différents esters phosphoriques peuvent donc provenir d'une liaison électrostatique entre les dipôles $-O-NO_2$ et $\rangle P\rightarrow O$. La faible réactivité des esters phosphoriques pour l'acétylcellulose ne reçoit cependant pas d'explication.

b) La structure de l'acide *o*-phosphorique, au contraire, correspond à un ion tétraédrique trivalent :



Nous avons vu que cette constitution ionique ne présente aucune affinité apparente pour les groupements esters des nitrates de cellulose.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLVATATIONS PAR LA SPECTROGRAPHIE DANS L'INFRA-ROUGE

Lorsque les réactions d'addition sont d'origine polaire, on peut espérer les mettre en évidence d'après les changements de fréquence des vibrations respectives des groupes polaires réactifs. Les énergies de cohésion étant toujours inférieures à celles des lésions principales, les déplacements des bandes d'absorption doivent, *a priori*, être peu accentués, ce qui nécessite l'emploi du spectrographe très dispersif. La méthode consiste donc à enregistrer les spectres des corps purs susceptibles de s'associer afin de les comparer aux spectres de différents mélanges de ces mêmes composés. Suivant un tel procédé, de nombreux auteurs ont poursuivi l'étude des coordinations du type hydrogène.

Nous avons tenté son application à quelques réactions de solvatation des polymères cellulosiques en remarquant qu'un problème identique se pose aussi bien pour les réactions d'addition des polymères cellulosiques en présence de solvants que pour des mélanges de composés non polymérisés doués de polarités respectives semblables. Nous avons pu à nouveau utiliser le spectrographe mis au point par M. Lecomte, Mlle Vergnoux et M. Lenormant. Cet appareil possède, dans la région de 6 μ, un pouvoir de résolution, suffisant pour apprécier des changements de longueurs d'ondes de 0,005 μ. La région spectrale comprise entre 2,3 et 8 μ est directement enregistrée sur papier photo-sensible suivant un développement de 30 cm. environ, les bandes intenses étant pointées à 1/2 mm. près (soit $\Delta f = 2$ cm^{-1}) par rapport à la fréquence antisymétrique de l'anhydride carbonique à 2 342 cm^{-1}.

I. — Associations supposées du type polaire

1° *Complexe nitrate de cellulose-acétone.*

Ces associations font intervenir la fonction cétonique $\rangle C = O$ et les groupements nitriques $— O — NO_2$ du polymère cellulosique dans la proportion stœchiométrique d'un mol. d'acétone par groupe ester (Desmaroux, Mathieu (15)).

Composés spectrographiés	Bandes principales et fonctions (1)					
Acétone pure	3,50 (M) CH	5,78 (Tf.A) CO	6.81 (f.) CH	6,98 (M) CH	7,29 (M) CH_3	
Nitrate de cellulose à 12,15 N_2 (film 2/100 mm)	2,80 (M) OH libre	3,50 (M) CH	5,97 (TF.A) NO	6,83 (f.) CH	6,99 (M) CH	7,22 (F) CH_3
	7,79 TF (L) NO_2					

(1) f faible..., M moyenne..., F forte..., TF très forte..., A aiguë, L large.

Pour un collodion cellulosique à 20 o o, on constate une superposition des deux spectres précédents. La bande $— N = O$ n'est donc pas perturbée par un excès d'acétone par rapport aux groupements nitriques. Il est techniquement difficile de réaliser le problème inverse qui consiste à complexer ces groupes polaires par une proportion de cétone inférieure au taux de solvatation admis. On remarque d'ailleurs que la bande $\rangle C = O$ n'est plus observable dans un film imbibé d'acétone et séché sous vide jusqu'à ce qu'il retienne 2,5 o/o en poids de solvant.

2° *Complexe nitrate de cellulose-camphre.*

La difficulté précédente est écartée en réalisant des films, plastifiés par une quantité de camphre inférieure à celle qui définit le composé d'addition (1 mol. par groupe C_6) observé par différents auteurs.

Tableau XVIII

Camphre pur (courbe 1)	3,5 (M) CH	5,72 (TF.A) >CO	6,85 (F) CH	7,00 (f) CH	7,16 (f)	7,24 (f) CH_3
	7,53 (M)	7,85 (M)				

Celluloïdes	Bande-NO	Bande >CO	Observations
1 camphre 10 C_6	5,97 μ		Bande non repérable.
1 » 4 C_6	5,97	5,78 μ	Bande marquée par une inflexion (courbe 5).
1 » 2 C_6.	5,97	5,78	Bande marquée par une inflexion (courbe 4).
1 » 1 C_6. (solvate)	5,97	5,75	Bande marquée par un minimum (courbe 3).

Les bandes du radical oxyazoté ne sont pas altérées. La fréquence du carbonyle est légèrement modifiée ($\Delta f = 38$ cm^{-1}), mais les conclusions ne peuvent être rigoureuses car les bandes d'absorption sont peu prononcées et leur pointage peut être perturbé par la contiguité de la forte bande nitrique à 6 μ (fig. 27).

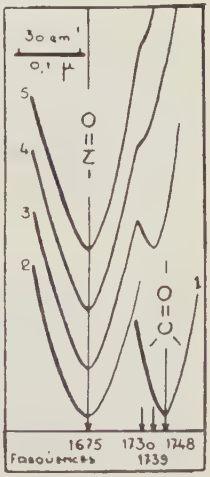


Fig. 27.

3° *Complexes nitrate de cellulose-phosphates organiques.*

Aucune donnée bibliographique relative à la fréquence du groupe >P → O des esters phosphoriques n'a été trouvée.

Les spectres ne présentent apparemment aucune bande commune autre que celle des fonctions hydrocarbonées sauf une assez forte bande vers 7,80 μ.

Pour des films plastifiés à raison de une molécule de phosphate triphénylique pour quatre groupes glucoses, le vibrateur — N = O n'est pas, à nouveau, perturbé par la solvatation.

Tableau XIX

Phosphate triphénylique	3,50 (M) CH	6,51 (f)	6,69 (M)	6,81 (f)	7,00 (f) CH	7,17 (f) CH_3	7,77 (FL) PO (?)
Phosphate tributylique	3,50 CH	6,78				7,17	7,83 PO (?)

En conclusion, les premiers résultats fournis dans ce domaine par la spectrographie infra-rouge sont peu concluants dans de telles conditions d'expérimentation, sans doute en raison des faibles énergies de liaisons mises en jeu dans les réactions de solvatation par orientation dipolaire.

II. — Associations du type liaison hydrogène

Ces associations se développent entre un atome « donneur », porteur d'une paire libre d'électrons et un atome d'hydrogène qui joue le rôle « d'accepteur » lorsqu'il est uni par covalence à un groupement qui lui confère un caractère électropositif. La coordination est assurée par effet de résonance et correspond à une énergie de cohésion relativement intense de 5 000 à 10 000 cal./mol.

$$\underset{\text{Donneur}}{R-D} \longrightarrow \underset{\text{Accepteur}}{H-A}$$

Il existe de nombreux exemples de chélations intramoléculaires réalisées entre deux atomes d'une même molécule de structure favorable ainsi que des associations intermoléculaires entre deux molécules différentes.

Ce type de liaison est mis en évidence par les anomalies de propriétés physiques des mélanges intermoléculaires, par la diffraction de rayons X et par la spectrographie Raman ultra-violette et surtout infra-rouge.

Ce dernier procédé s'applique aux deux possibilités de liaisons :

a) *Associations intramoléculaires.* — La réaction de solvatation interne étant identique pour chacune des molécules étudiées, les bandes d'absorption des deux groupes actifs respectifs seront en totalité déplacées vers des longueurs d'ondes plus élevées.

b) *Associations intermoléculaires.* — Cette réaction d'addition ne peut être rigoureusement totale pour toutes les molécules en présence et les spectres sont caractérisés à la fois par une atténuation de chacune des bandes et par l'apparition d'une bande « de liaison » située vers des fréquences plus faibles.

En réalité, ces deux phénomènes coexistent et se traduisent par un simple déplacement de chacune des bandes d'absorption (fig. 28), lorsque le pouvoir de dispersion du spectrographe est faible.

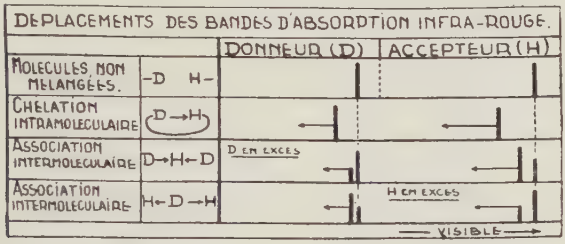


Fig. 28.

α) *Altérations de fréquences du groupe accepteur.* — Ce procédé d'étude est très général, car il correspond au domaine spectral exploré par la majorité des appareils et aux fréquences de vibration des groupes OH, CH, NH, OD, etc. Les variations de fréquences atteignent plusieurs centaines de cm^{-1}.

β) *Altérations de fréquences du groupe donneur.* — Très peu d'études ont été réalisées. Un seul travail a été effectué par Gordy (96) pour différents mélanges associés faisant intervenir la fonction carbonyle dont la fréquence de vibration vers 5,80 μ est diminuée par dilution du composé donneur dans un grand excès de composé « accepteur ».

Nous avons repris ce problème concernant les modifications de fréquences du vibrateur *donneur* $\rangle C = O$ en présence d'une fonction alcool ou carbure chloré :

$$\rangle C = O \rightarrow H - A.$$

1) *Mode opératoire.* — Les spectres des mélanges interposés entre deux lames de fluorine sont enregistrés successivement, le composé donneur étant dilué au maximum jusqu'à ce que la bande carbonyl reste assez accusée pour être pointée avec précision. Pour les fortes dilutions, la profondeur des bandes peut être accentuée en examinant

les mélanges sous une épaisseur plus importante à l'aide d'une cuve de 0,006 mm.

2) *Résultats expérimentaux.* — Par dilution de différents composés (acétone, cyclohexanone, acétate de benzyle, formiate de propyle, carbonate d'éthyle, etc.) dans des coupleurs tels que le méthanol, chloroforme, chlorure de méthylène, tétrachloréthane, trichloréthylène, monochlorhydrine de glycol, la bande du carbonyle, située suivant les cas vers 5,80 μ, se déplace nettement vers des longueurs d'ondes plus élevées.

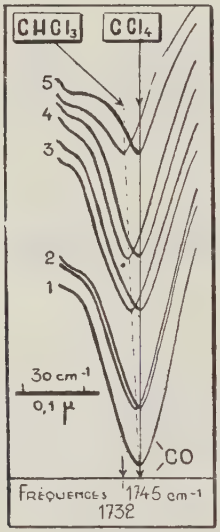


Fig. 29.

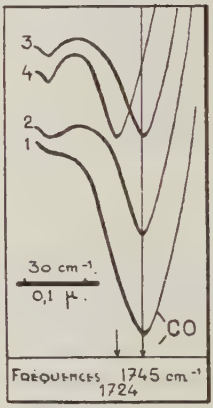


Fig. 30.

Fig. 29. — Bandes d'absorption des mélanges : Acétate de benzyle dans $CHCl_3$ et CCl_4.

1, Acétate pur.
2, 50 o/o en volume.
3, 25 o/o en volume.
4, 10 o/o en volume.
5, 5 o/o en volume.

Fig. 30. — Bandes d'absorption des mélanges : Acétate de benzyle dans CH_2ClCH_2OH.

1, Acétate pur.
2, Superposition CH_2ClCH_2OH et acétate de benzyle dans l'hexane (concentration de 15 o/o).
3, Superposition CH_2ClCH_2OH et acétate de benzyle dans le tétrachlorure de carbone (concentration de 10 o/o).
4, Mélange CH_2ClCH_2OH et 7 o/o Acétate de benzyle.

Le changement de fréquence qui atteint 10 à 20 cm^{-1} est progressif mais semble se stabiliser pour des dilutions élevées. En accord avec les résultats de Gordy, la liaison hydrogène ne se manifeste que pour une dilution moléculaire largement supérieure aux proportions prévues pour une simple association intermoléculaire. Il est possible toutefois que la réaction corresponde davantage à un phénomène statistique et soit favorisée en immobilisant le donneur par un gros excès du réactif accepteur et que, d'autre part, la combinaison soit multimoléculaire.

b) L'hypothèse d'une coordination par liaison hydrogène est confirmée par les faits suivants :

α) En présence d'un diluant non actif tel que le tétrachlorure de carbone ou l'hexane, les fonctions $\rangle C = O$ ne sont absolument pas perturbées. La présence d'un hydrogène suffisamment activé est donc nécessaire pour modifier la fréquence de vibration de l'atome donneur.

β) Les déplacements ne peuvent être attribués à la présence d'une bande parasite voisine de celle du carbonyle, car en examinant non plus le mélange, mais la superposition de deux cuves contenant les deux constituants distincts, les déplacements sont de nouveau supprimés (fig. 30).

c) La valeur maxima des altérations de fréquences donne théoriquement un moyen de mesurer l'intensité des énergies mises en jeu. Les résultats obtenus conduisent ici à un classement approximatif des réactions des différentes fonctions « accepteuses » pour le groupe carbonyle (tableau XX, fig. 31-32).

TABLEAU XX

Donneur	Fréquence $\rangle CO$	Accepteur	$\Delta\nu$ max.
Acétate de benzyle .	1 745 cm^{-1}	CCl_4.	0 cm^{-1}
» . .	»	C_6H_{14}.	0
» . .	»	CH_2Cl_2.	12
» . .	»	$C_2H_2Cl_4$.	12
» . .	»	$CHCl_3$.	13
» . .	»	CH_3OH.	18
» . .	»	CH_2ClCH_2OH.	21
Acétone	1 730	CCl_4	0
»	»	$CHClCCl_2$.	12
»	»	CH_2Cl_2.	15
»	»	CH_3OH.	21
Cyclohexanone . . .	1 718	CH_2Cl_2.	9
Acétate de cellulose .	1 760	$C_2H_2Cl_4$.	15
	»	CH_2ClCH_2OH.	21

d) Dans une étude encore en cours, des résultats négatifs ont été enregistrés en présence de méthanol ou de chlorure de méthylène lorsque l'on substitue au carbonyle le groupe $-N=O$ à 1 600 cm^{-1} (cas des nitrates alcooliques) ou la vibration ν_a à 1 540 cm^{-1} du groupe résonant NO_2 (cas du nitrobenzène).

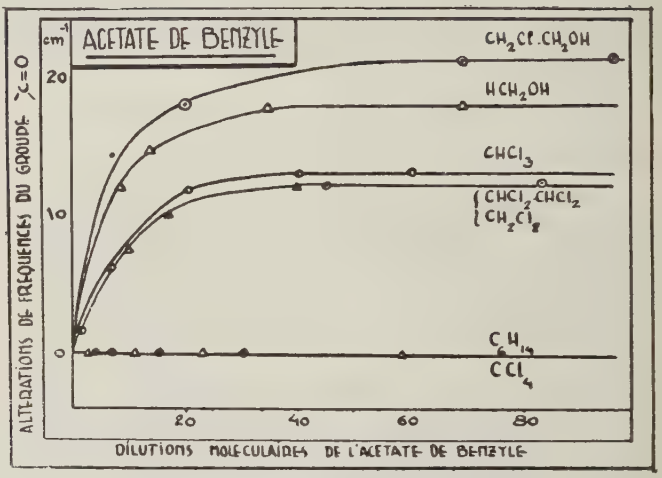


Fig. 31. — Diminutions de fréquence du carbonyle par dilution dans des solvants à liaisons hydrogènes.

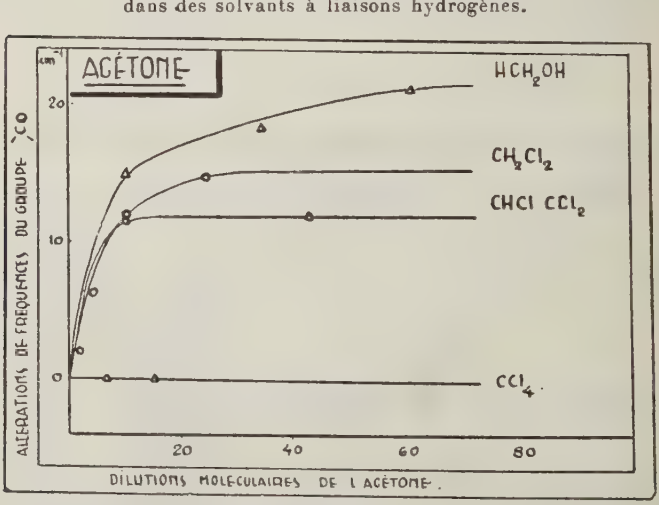


Fig. 32. — Diminutions de fréquence du carbonyle par dilution dans des solvants à liaisons hydrogènes.

e) Conséquences relatives aux polymères cellulosiques :

α) Nous avons pu vérifier l'hypothèse d'une liaison entre les groupements acétyles de l'acétate de cellulose et différents gélatinisants chlorés (II[e] Partie, Chapitre II) en constatant à nouveau un déplacement de la bande $\rangle C=O$ à 1 760 cm^{-1} de l'acétylcellulose spectrographiée sous forme de collodions homogènes et dilués. On doit donc admettre que l'accumulation des atomes de chlore confère à l'un des atomes d'hydrogène des hydrocarbures gélatinisants, une électropositivité qui favorise un couplage électronique avec l'atome d'oxygène des dipôles donneurs.

β) La forte intensité des liaisons $\rangle C=O \rightarrow H-O$, fait prévoir qu'une telle association peut se réaliser entre :

1) Les groupes esters et les hydroxyles libres d'une ou plusieurs chaînes acétocellulosiques.

2) Une fonction alcool (ou l'eau) et les groupes esters d'acides carboxyliques de la cellulose (propionates, acétate, butyrate, etc.).

3) Les hydroxyles accessibles et les groupes $\rangle C=O$ des cétones ou esters au cours du gonflement ou de la gélatinisation des dérivés cellulosiques. Indépendamment de l'hypothèse d'une liaison polaire entre la fonction carbonyle d'un solvant et les groupes esters du polymère, il semble que l'établissement d'une liaison hydrogène de la part des hydroxyles intervient dans l'abaissement de solubilité lorsque le taux d'estérification devient maximum.

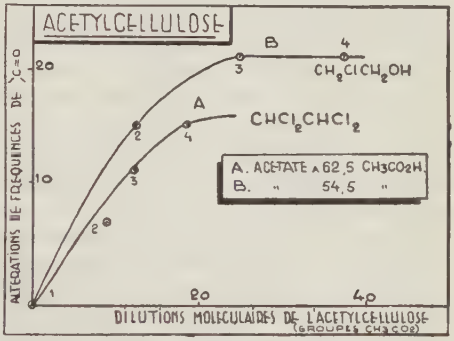


Fig. 33. — Liaison hydrogène entre l'acétylcellulose et un solvant chloré.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

On admet à l'heure actuelle que la majorité des propriétés des substances polymérisées se rattachent intimement à deux facteurs distincts qui sont, d'une part, la structure physique intime des molécules polymérisées et d'autre part, leur réactivité physico-chimique.

Les polymères de la classe des *élastomères* sont ceux pour lesquels le premier de ces facteurs joue un rôle prépondérant puisque la flexibi-

lité, l'individualité et la facilité de repliement des macromolécules et inversement leur faible réactivité, sont responsables à la fois des propriétés hautement élastiques et des possibilités de gonflement dans des solvants doués d'une réactivité en général peu marquée.

L'importance du second des facteurs précédents justifie, par contre, les propriétés qui caractérisent les polymères « polaires » de la classe des *substances fibreuses*. Les macromolécules, en raison de la forte cohésion chimique qui les unit suivant un véritable réseau cristallin, n'occupent plus des positions qui correspondent à un état de désordre statistique maximum. Leurs propriétés mécaniques sont alors attribuables à une modification temporaire de la structure des éléments constitutifs de la molécule et corrélativement, leur gonflement ne peut se produire que dans des conditions assez particulières que nous avons tenté d'aborder dans la présente étude en choisissant les polymères cellulosiques pour lesquels la polarité des groupes monomères est très développée au détriment de la flexibilité du squelette moléculaire.

Les quelques résultats obtenus semblent pouvoir préciser le mécanisme des réactions d'addition qui s'établissent entre le polymère et un milieu de gonflement, ces phénomènes de solvatation ayant pour conséquence de perturber ou même de détruire les forces de liaisons intermacromoléculaires.

Il appartient donc aux physico-chimistes de développer dans un domaine plus général les connaissances sur les associations moléculaires et en particulier de définir les valeurs relatives des énergies de cohésion des mélanges moléculaires de nature quelconque. Il est permis de penser que de telles données pourraient aboutir à des résultats pratiques d'une haute portée dans le domaine des hauts polymères.

RÉSUMÉ

Deux problèmes ont été abordés au cours de cet exposé :

I. — Mécanisme du gonflement des polymères cellulosiques

a) Une étude analytique du gonflement des dérivés cellulosiques dans différents composés permet de confirmer, par un raisonnement analogue à celui qui caractérise la méthode des restes, que la nature polaire des molécules cellulosiques donne lieu à des réactions d'addition stables en présence d'agents de gonflement. Suivant l'importance relative de l'énergie de cohésion des molécules polymérisés par rapport à l'énergie qui assure la solvatation, le degré de dispersion peut varier depuis le gonflement intraréticulaire jusqu'à la dispersion complète. Les exemples étudiés ont été les suivants :

Polymère	Agent de dispersion	Composé d'addition	Mode de gonflement
Cellulose native . . .	Acide phosphorique.	1 PO_4H_3 pour 3 groupes C_6.	Gonflement intraréticulaire.
Nitrate de cellulose . .	Acide phosphorique-eau.	1 H_2O par OH cellulosique.	*Idem.*
Acétate de cellulose . .	Hydrocarbures chlorés ($CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_4Cl_2$).	1 hydrocarbure par groupe acétylé.	Gélatinisation et coacervation.
Nitrate de cellulose . .	Phosphate tributylique.	1 phosphate pour 2,5 groupes C_6.	Dispersion dans un solvant direct.
Nitrate de cellulose . .	Phosphate tricrésylique-alcool.	1 phosphate pour 4 groupes C_6 et alcool (en prop. variable suivant les cas envisagés).	Dispersion dans un mélange solvant.

b) Indépendamment de leur activité propre, les dimensions stériques des molécules des agents de solvatation influent sur leur possibilité de pénétration dans le réseau cellulosique (ce qui limite ainsi leur pouvoir solvant) et sur le nombre des centres d'attraction du polymère qui ne sont pas affectés par la réaction d'addition.

c) Le cas des mélanges solvants semble correspondre à une solvatation mixte qui favorise l'introduction intraréticulaire du solvant « indirect » responsable de la dispersion.

d) Le mécanisme de la solubilisation rejoint ainsi celui de la plastification ou des phénomènes d'inclusions qui correspondent à un effet de recristallisation des chaînes polymérisées ayant subi *a priori* une action de dispersion.

II. — Nature des réactions de solvatation

a) Les interactions mises en jeu ont été suivies d'après les perturbations éventuelles des vibrations des groupes polaires responsables de la réaction d'addition. Si des résultats incertains ont été obtenus pour les associations de nature polaire, la spectrographie infra-rouge met en évidence des liaisons « hydrogène » qui se développent sur les groupes carbonyles de l'acétate de cellulose.

b) Cette méthode spectrale précise enfin que la constitution du type $R-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$ semble devoir être attribuée à la nature encore discutée des groupes esters du nitrate de cellulose.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mark. — *Chem. Rev.* (1940), **26**, 169.
2. Ellis et Bath. — *J. Am Chem. Soc.* (1940), **62**, 2859.
3. Katz. — *Disc. Farad. Soc.* (1932), 279.
4. Champetier. — *Ann. Chim.* (1933), **20**, 5.
5. Sheppard et Newsome — *J. Phys. Chem.* (1930), **34**, 1158.
6. Démougin — *Mém. des Poudres* (1932), **25**, 287.
7. Bain, Bark et Good. — *Trans. Farad. Soc.* (1933), **29**, 1086.
8. Jenkins Bennet et Rubinstein. — *J. Phys. Chem.* (1930), **34**, 2330.
9. Knoevenagel. — *Koll. Chem.* (1923), **17**, 51.
10. Desmaroux — *J. Chim. Phys.* (1931), **28**, 163.
11. Mardles — *J. Chem. Soc.* (1923), **127**, 2940.
12. Hess Tomonari et Trogus. — *Z. Phys. Chem.* (1932), 351.
13. Wilson et Miles. — *Phil. Trans. Roy. Soc.* (1934), **233**, 247.
14. Meunier. — *Chim. Ind.* (1932), **27**, 251.
15. Desmaroux, Petitpas, Mathieu et Vandoni. — *Mém. Serv. Chim. Etat* (1943), **30**.
16. Desmaroux et Petitpas. — *C. R. Acad. Sc.* (1944), **218**, 785.
17. Hess. — *Z. Phys. Chem.* (1932), 351.
18. Trillat. — *C. R. Acad. Sc.* (1930), 655.
19. Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.* (1936), **202**, 46.
20. Katz, Derksen et Hess. — *Z. Phys. Chem.* (1930), **151**
21. Dobry et Duclaux. — *Bull.* (1934), **5**, 967.
22. Perrier et Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.* (1942), **214**, 70.
23. Kratky et Saito. — *Koll. Z.* (1935), **70**, 14.
24. Meyer. — *Helv. Chim. Acta* (1940), **23**, 1063.
25. Schultz. — *Z. Phys. Chem.* (1939), **1**, 184.
26. Huggins. — *Ann. N. Y. Acad. Sc.* (1942), **43**, 1.
27. Flory. — *J. Chem. Phys.* (1942), **10**, 51.
28. Doty et Zable — *J. Polym. Sc.* (1946), **1**, 90.
29 Gee. — *Trans. Farad. Soc.* (1942), **38**, 418.
30. Frith et Tucket. — *Trans. Farad. Soc.* (1945), **41**, 90.
31. Boissonnas et Meyer. — *Helv. Chim. Acta* (1937), **20**, 783.
32. Haggeñ et van der Wyk. — *Helv. Chim. Acta* (1940), **23**, 484.
33. Knoevenagel. — *Koll. Beih.* (1922) **16**, 180.
34. Sheppard et Newsome. — *J. Phys. Chem.* (1932), **36**, 930.
35. Liepatow et Preobrajenskaja. — *Koll. Z.* (1934), **68**, 324.
36. Nakashima et Saito. — *J. Soc. Chim.* (Jap.) (1935), **38**, 252.

37. Papkov et Kargin. *J. Chim. Phys.* (U. R S. S.) (1937), **9**, 631.
38. Okatow. — *J. Prakt. Chim.* (1938), 1248.
39. Tager et Kargin. — *Act. Phys.* (U. R. S. S.) (1941), **14**, 713.
40. Kunze — *Z. Phys. Chem.* (1940), **188**, 90.
41. Assaf, Haas et Purves. — *J. Am. Chem. Soc.* (1944), **66**, 66.
42. Calvet. — *C. R. Acad. Sc.* (1941), **213**, 126.
43. Moll. — *Koll. Z.* (1938), **85**, 335.
44. Sakurada et Lee. — *J. Soc. Chim.* (Jap.) (1937), **40**, 425.
45. Takei et Erbring. — *Koll. Z.* (1942), **101**, 129.
46. Reinhart et Kline. — *Ind. Eng. Chem.* (1940), **32**, 185.
47. Bleitzinger et Aiken. — *Ind. Eng. Chem.* (1943), **35**, 474, 1211.
48. Delmonte. — *Ind. Eng. Chem.* (1942), **34**, 764.
49. M. Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.* (1941), **212**, 157.
50. Clément et Rivière. — *Ann. Chim. Analyt.* (1934).
51. Mac Nally et Sheppard. — *J. Phys. Chem.* (1931), **35**, 2498.
52. Heymans et Galingaert. — *Ind. Eng. Chem.* (1924), **9**, 939.
53. Ishii. — *J. Cell. Inst.* (Tokio) (1931), **7**, 51.
54. Renard. — *C. R. 18e Congrès Chim. Ind.* (1938).
55. Iwanowa. — *Org. Chem. Ind* (U. R. S S.) (1937), **4**, 371.
56. Ott. — *Ind. Eng. Chem.* (1940), **32**, 1641.
57. Jones. — *J. Soc. Chem. Ind.* (1933), **52**, 251.
58. Gloor et Gilbert. — *Ind. Eng. Chem.* (1941), **33**, 597.
59. Fordyce. — *Ind. Eng. Chem.* (1941), **32**, 1053.
60. Mardles. — *J. Chem. Soc.* (1924), **125**, 2244.
61. Steurer. — *Z. Phys. Chem.* (1941), **190**, 16.
62. Takei. — *Koll. Zeit.* (1944), **106**, 30.
63. Drinberg. — *Chem. J.* (U. R. S. S.) (1931), **4**, 87.
64. Dobry. — *J. Chim. Phys.* (1934), **31**, 368.
65. Duclaux. — *Traité de Chim. Phys.* (1934).
66. Tankard. — *J. Text. Inst.* (1937), **28**, 263.
67. L. Clément. — *Bull.* (1943), **10**, 386.
68. Ph. Hermans. — *Phys. Coll. fibers* (Elsevier, Publ.) (1946).
69. Champetier et Viallard. — *C. R. Acad. Sc.* (1937), **205**, 1387.
70. Champetier. — *C. R. Acad. Sc.* (1933), **196**, 930.
71. Fordyce. — U. P. S. 2.128.052 (1938).
72. Frey. — *Thèse* (Zurich) (1926).
73. Staudinger. — *Ann.* (1938), **535**, 47.
74. Champetier et Clément. — *C. R. Acad. Sc.* (1946), **222**, 92.
75. Dobry. — *J. Chim. Phys.* (1938), **35**, 387.
76. Esselen. — *Ind. Eng. Chem.* (1920), **12**, 801.
77. Barthélemy. — *Chim. Ind.* (1931), **25**, 819.
78. Dobry. — *J. Chim. Phys.* (1939), **36**, 207.
79. Mardles. — *Chim. Ind.* (1923), **42**, 127.
80. Ostwald. — *Koll. Zeit.* (1932), **58**, 215.
81. Berl et Koerber. — *J. Am. Chem. Soc.* (1939), **61**, 154.
82. Papkow. — *Act. Phys.* (U. R. S. S.), **8**, 647.
83. Reinhart et Kline. — *Ind. Eng. Chem.* (1939), **31**, 1522.
84. Krauss. — *Nitrocell.* (1940), **11**, 226.
85. Staudinger et Dohle. — *J. Prakt. Chim.* (1943), **161**, 219.
86. Champetier et Clément. — *C. R. Acad. Sc.* (1946), **222**, 553.

87. Lenormant et Clément. — *Bull.* (1946), 559.
88. Pauling et Brockway. — *J. Am. Chem. Soc.* (1937), **59**, 13.
89. Chedin. — *J. Phys. Rad.* (1939), **10**, 445.
90. Lecomte et J. P. Mathieu. — *J. Chim. Phys.* (1942), **39**, 57.
91. Staudinger. — *Makrom. Chim. der Cell. Nitr.*, Fribourg (1946).
92. Vignon — *C. R. Acad. Sc.* (1903), 509.
93. Champetier et Clément — *C. R. Acad. Sc.* (1947), **224**, 199.
94. Smyth. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 183.
95. Cowley et Partington. — *Nature* (1935), **136**, 643.
96. Gordy. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 605.

(Recherches exécutées au Laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Institut de Chimie de Paris).

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES ACIDES TUNGSTIQUES

Par Guy BIEHLER

INTRODUCTION

Les hydrates de l'oxyde TuO_3 signalés dans la bibliographie sont nombreux. Deux composés apparaissent nettement : un acide tungstique « jaune » TuO_3, H_2O et un acide « blanc » TuO_3, $2H_2O$.

L'existence des autres composés décrits : $2TuO_3$, H_2O — $3TuO_3$ H_2O — $4TuO_3$, H_2O et même $8TuO_3$, H_2O et $5TuO_3$, $3H_2O$ n'est pas prouvée d'une façon certaine.

Nous avons fait une étude des acides tungstiques à l'aide de méthodes variées ayant fait leurs preuves. Notre préoccupation était de préciser les propriétés des différents composés et de déterminer le plus exactement possible leurs conditions de formation et leurs domaines d'existence.

Ce travail se divise en deux parties :

— la première étudie les hydrates proprement dits de l'oxyde TuO_3 ;

— la deuxième partie étudie les hydrates ainsi définis, en tant qu'acides tungstiques, établit leur formule et examine leurs propriétés chimiques.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES HYDRATES DE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES UTILISÉES

La déshydratation des hydrates de l'anhydride tungstique est étudiée à température croissante et à température constante.

L'étude à température croissante — variation linéaire en fonction du temps — utilise le dispositif devenu classique de Guichard (1) et ses élèves (Vallet (20)).

L'étude à température constante est à pesées discontinues (Cornec et ses élèves, Schreiber (21), Selva (22)). La lenteur des phénomènes

implique des causes d'erreur du fait des variations de température, inévitables sans dispositif stabilisateur.

Nous avons réalisé simplement un tel dispositif, compensant les variations de tension aux bornes de chaque four, dues aux fluctuations du secteur (fig. 1).

Pour cela, une résistance additionnelle R (7 ohms), en série dans la ligne, est mise en court-circuit par un relais commandé par dilatomètre quand la tension baisse (relais 2).

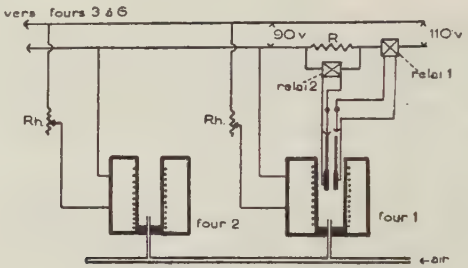


Fig. 1.

Quand la tension augmente, le courant d'alimentation est coupé par le système habituel (relais 1).

L'ensemble comprend 1 four régulateur (four 1) et 5 fours laboratoire, tous identiques, avec enroulement chauffant sur un tube de fer (à défaut de laiton), ce qui améliore l'uniformité de la température.

A 300° les variations de température ne dépassent pas $\pm$ 3° au lieu de $\pm$ 25° environ, sans ce dispositif.

Chacun des six fours est traversé, en dérivation, par de l'air saturé de vapeur d'eau à 20°.

La déshydratation à température constante précise les indications données par la déshydratation à température croissante. Un même palier de poids, retrouvé à des températures différentes, prouve l'existence d'un composé défini.

Méthodes analytiques. — La méthode classique de détermination du tungstène utilise le chlorhydrate de benzidine (méthode de von Knorre). Le tungstate de benzidine précipité est calciné comme oxyde TuO_3.

Cette méthode est très précise quand il s'agit de doser l'oxyde TuO_3. Mais il peut être très important de connaître la teneur en métal alcalin d'un « acide tungstique », ou plus encore d'un tungstate, pour déterminer avec le plus de précision possible la formule du produit.

Nous avons mis au point une méthode rapide et précise qui permet de doser l'eau, le métal alcalin et l'oxyde TuO_3.

Cette méthode utilise la volatilisation du tungstène, sous forme d'oxychlorures, sous l'action d'agents chlorurants déterminés.

ClH gazeux sec ne convient pas pour volatiliser TuO_3, en raison de la température élevée nécessaire, 750° au moins, au lieu de 400° pour MoO_3. Une légère volatilisation du ClNa est alors à craindre. On le vérifie en faisant passer un courant de ClH gazeux sec sur du ClNa pur : en 1 heure la perte du poids est de 0,42 o/o à 750° et de 0,64 o/o à 800°.

Nous avons donc essayé d'opérer à plus basse température en prenant un agent chlorurant plus actif. Le chlorure de soufre S_2Cl_2 (Eb. = 138°), vaporisé par ébullition ne convient pas ; ses vapeurs se condensent dans l'appareil et. de plus, des dissociations forment du soufre et autres produits dérivés. L'opération devient, de ce fait, compliquée et non quantitative.

Le mélange de chlore et de chlorure de soufre convient par contre parfaitement ; il est produit par barbotage d'un courant de chlore dans du S^2Cl^2 chauffé à 80°-100°.

Le mélange gazeux chlorurant est dirigé dans un tube de silice, contenant une nacelle avec le produit à analyser.

A la sortie du tube, les gaz sont absorbés dans un flacon laveur à soude.

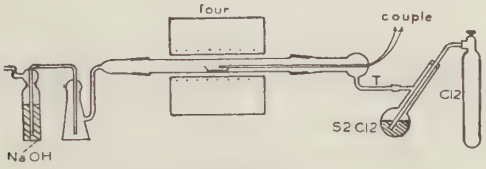


Fig. 2.

La réaction démarre vers 300° et est complète à 500°. En maintenant la température pendant une heure à 500°, le TuO_3 est entraîné quantitativement. Il reste dans la nacelle du ClNa pur.

La volatilisation du ClNa est pratiquement nulle dans ces conditions.

La méthode a été mise à l'épreuve avec le tungstate de sodium TuO_4Na_2 pur R.P.

Résultats de 3 essais :

ClNa o/o	
Trouvé	Théorique
—	—
39,40	39,42
39,39	»
39,41	»

Marche d'une analyse (Appareil fig. 2). — Le produit à analyser (1 g.) est pesé dans une nacelle de porcelaine.

On déshydrate ensuite le produit soit par calcination prudente vers 500°-600° dans le cas d'acides tungstiques, soit, dans le cas de tungstates, en plaçant la nacelle dans l'appareil et en faisant passer un courant d'azote sec entre 200° et 300°. On pèse après refroidissement. Cette première perte de poids indique la teneur en eau.

La nacelle est ensuite placée dans l'appareil puis le four est mis en marche avec admission du courant gazeux. Le ballon de S_2Cl_2 est chauffé doucement, sans atteindre l'ébullition.

Vers 300° on voit, dans la partie froide du tube, se condenser les oxychlorures de tungstène formés. On monte à 500° et on laisse passer le courant gazeux pendant une heure. Le corps résiduel dans la nacelle doit être parfaitement blanc, sinon continuer à chlorurer. Quand le ClNa est bien blanc, on arrête le chauffage et le courant gazeux ; par la tubulure T du bouchon rodé, on fait arriver un courant d'azote pour purger l'appareil.

Il est bon de calciner avant la pesée la nacelle à 600°-700° pour éliminer les dernières traces de gaz occlus dans le ClNa et pour déshydrater le corps complètement.

On laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION DES HYDRATES DE TuO_3

A. — A température croissante

1. Généralités. — Nous allons passer en revue les phénomènes de déshydratation de différents hydrates de l'oxyde TuO_3, obtenus en faisant varier les conditions de préparation (température et concentration entre autres).

En général, les hydrates de TuO_3 que l'on peut considérer comme des acides tungstiques (par analogie avec les hydrates de SO_3—CrO_3—MoO_3) sont obtenus par action d'un acide fort sur une solution de tungstate alcalin, ici le sel neutre TuO_4Na_2, $2H_2O$.

Ces produits sont très différents selon la température, la concentration des réactifs et, dans une certaine mesure, la durée de contact de ces derniers.

La température est certainement le facteur le plus important. Ces produits obtenus à froid se distinguent absolument de ceux obtenus à chaud, tant par leurs propriétés physiques que par leurs propriétés chimiques.

A l'ébullition, une solution de tungstate (2 mol. g. TuO_4Na_2. $2H_2O$/l.) ajoutée à un acide minéral fort ($ClH—NO_3H—SO_4H_2$), précipite d'abord un produit jaune-blanc, qui se transforme presque immédiatement en un produit dense, d'une belle couleur jaune orangé.

La transformation du produit initial clair en produit jaune foncé est d'autant plus rapide que l'acide minéral utilisé est plus fort.

L'hydrate jaune ainsi obtenu a été caractérisé par plusieurs auteurs, en particulier Buchholz (2), comme un monohydrate $TuO_3.1H_2O$.

Sa structure cristalline a pu être mise en évidence par analyse aux rayons X (H. C. Burger (3)).

A froid, les phénomènes sont plus complexes. Les produits obtenus n'ont pas tous été caractérisés nettement, malgré de nombreuses études.

Par action d'un acide minéral fort sur une solution de TuO_4Na_2, $2H_2O$, on obtient un produit blanc jaunâtre d'aspect gélatineux. La composition de cet hydrate indiquée par A. Riche (4), V. Forcher (5), C. D. Braun (6), serait TuO_3, $2H_2O$.

Cependant, d'autres auteurs, comme Hüttig et Kurre (23), prétendent que « l'acide tungstique blanc » n'est qu'un composé d'adsorption, sans formule définie.

En dehors de ces produits obtenus à chaud et à froid on a signalé d'autres hydrates provenant d'une modification des deux précédents, sous l'influence de la température et de la concentration. Le travail le plus remarquable et le plus récent paru sur ces composés est celui de Buchholz (2). Il signale l'existence de quatre hydrates :

TuO_3, $1H_2O$	jaune foncé
TuO_3, $2H_2O$	jaune clair
$2TuO_3$, H_2O	blanc

et un hydrate amorphe instable.

Cependant, cet auteur ne précise pas nettement les domaines de stabilité de ces différents composés, ni les transformations réciproques possibles.

II. Monohydrate TuO_3, H_2O. — Nous le préparons comme suit : une solution à 1 mol./g. par litre (330 g. au litre) de TuO_4Na_2, $2H_2O$ pur R. P. est portée à l'ébullition et versée lentement dans un mélange bouillant de trois parties d'acide chlorhydrique, dilué deux fois, avec une partie d'acide nitrique de même dilution. Il faut environ autant de mélange acide que de solution de tungstate.

On obtient un précipité dense jaune orangé, qu'on laisse bouillir 30 minutes environ. On décante soigneusement, puis on essore le pré-

cipité et le lave sur filtre avec de l'eau distillée pour éliminer la majeure partie de l'eau-mère.

On remet ensuite le précipité en suspension dans l'eau, et on centrifuge cette suspension, à très grande vitesse (appareil Sharpless). Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'eau de lavage ait un *p*H d'environ 2,5.

Le précipité est séché ensuite à l'étuve à 90°.

Le produit ainsi préparé a une teneur en eau de 7,8 o/o, ce qui correspond à peu près à la formule $TuO_3 . H_2O$ (théoriquement 7,2 o/o H_2O). Nous avons trouvé des traces de sodium, se chiffrant à 0,2 Na_2O o/o.

A ce corps correspond la courbe de déshydratation de la figure 3 (2,190 g. de matière, 10° à l'heure).

Il y a d'abord un départ rapide d'eau d'humidité, fixée lors des

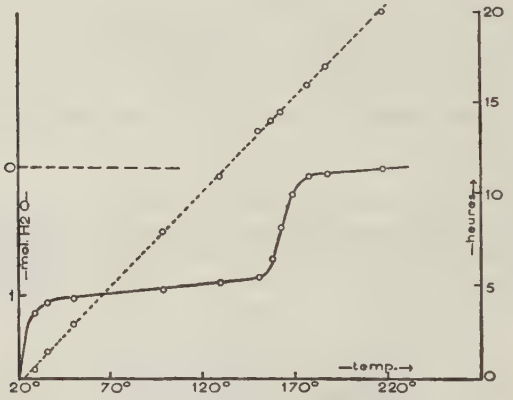


Fig. 3.

manipulations. Ensuite un long palier révèle un composé stable jusqu'à 150°. A partir de cette température, le corps se déshydrate rapidement.

La perte d'eau après le palier (7 o/o) correspond à une molécule d'H_2O pour une molécule d'oxyde TuO_3 anhydre.

Le résidu jaune citron résiste à la calcination. Il s'identifie avec l'oxyde TuO_3.

Le produit initial est donc le monohydrate $TuO_3.H_2O$.

Cet hydrate est remarquablement stable jusqu'à 150°, température à partir de laquelle il perd son eau, sans hydrate intermédiaire.

Le résultat reste le même avec une vitesse de chauffe double.

La droite représentée en trait interrompu sur les diagrammes

indique la variation de la température en fonction du temps, variation bien linéaire.

III. Dihydrate TuO_3. $2H_2O$. — Si l'on opère dans les mêmes conditions de concentration que dans la préparation précédente du monohydrate, mais à 20°, on observe d'abord la précipitation d'un hydrate blanc jaunâtre gélatineux. Ce produit amorphe jaunit rapidement en présence de son eau-mère acide, et après 24 heures il est devenu jaune clair et se dépose bien.

Ce précipité est lavé dans les mêmes conditions que le monohydrate.

Apparemment, l'hydrate ainsi obtenu a un aspect physique ana-

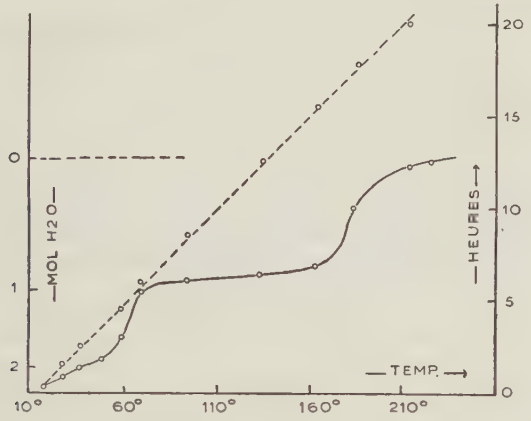


Fig. 4.

logue à celui du monohydrate, tout en étant d'une teinte nettement plus claire.

Le produit, séché dans le vide sur P_2O_5, a une teneur en eau nettement supérieure à celle du produit précipité à 100° (Cf. p. 494) : 12 o/o au lieu de 7,8 o/o ; des traces négligeables de sodium s'y montrent de même.

La déshydratation donne la courbe de la figure 4 (1,400 g., 10° à l'heure).

Cette courbe diffère de la précédente (fig. 3) par l'allure de la perte d'eau initiale. Cette perte est ici plus lente et s'accentue à partir de 50° environ. Le produit apparaît comme un mélange d'un gel et d'un composé défini.

Comme l'hydrate étudié est un produit d'évolution d'un gel on peut admettre que cette évolution n'est pas complète.

Il est difficile de déterminer la formule de cet hydrate car l'eau du gel gêne la détermination de l'eau combinée.

Ce premier départ d'eau est suivi d'un long ralentissement assimilable à un palier de poids, qui dure jusqu'à 150°. Le composé marqué par ce palier se décompose alors, avec départ d'une molécule H_2O pour une molécule de TuO_3. Le composé défini, correspondant au palier, est donc le monohydrate. Il provient de la déshydratation à partir de 60° d'un hydrate plus riche.

D'après différents auteurs, l' « acide tungstique blanc », précipité à froid, aurait comme composition $TuO_3.2H_2O$. Il est amorphe.

Mais certains — Huttig et Kurre (23) entre autres — considèrent ce produit comme une combinaison d'adsorption non définie.

L'existence d'un dihydrate cristallisé est signalée par Morley (7) et Burger (3) ; ce dernier a fait un spectre X.

La première partie de la courbe (fig. 4) correspondrait alors à un mélange des deux hydrates.

L'hydrate cristallisé à $2H_2O$ nous apparaît comme un produit d'évolution de l'hydrate amorphe.

Nous l'avons vérifié. L'hydrate amorphe pur obtenu à froid (cf. p. 495) est laissé en contact d'un grand excès d'eau distillée à 20° pendant une semaine. Au bout de ce temps, le corps de fond a pris une structure cristalline, très fines paillettes soyeuses jaune très clair. Ce produit paraît identique à celui signalé par Morley (7).

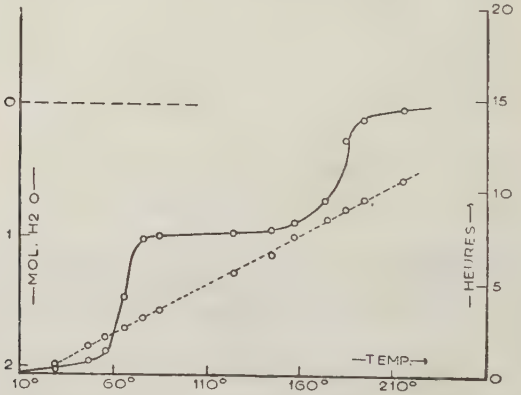


Fig. 5.

La courbe de déshydratation de ce composé cristallisé (fig. 5), après dessiccation sur P_2O_5 à température ordinaire, montre nettement l'existence d'un premier hydrate stable jusqu'à 55°. A cette température, le corps perd une molécule d'eau et le monohydrate obtenu reste stable jusqu'à 150°.

Il est à remarquer le changement de teinte à 60°, le corps initialement jaune citron devient orange.

L'hydrate cristallisé à $2H_2O$ est réellement un produit d'évolution de l'hydrate amorphe, blanc jaunâtre.

Nous venons de voir en effet que l'hydrate à $2H_2O$ est obtenu à partir de cet hydrate amorphe ; il se transforme en monohydrate par élévation de température.

Ces faits expliquent que de nombreux auteurs ont donné comme composition de cet « acide blanc » amorphe et instable : TuO_3, $2H_2O$, alors que c'est celle de son produit d'évolution à froid.

En ce qui concerne le monohydrate jaune obtenu directement à chaud, l'évolution de l'hydrate amorphe primitivement formé est très rapide, en raison de la température et de l'acidité du milieu ; le dihydrate probablement formé intermédiairement est décomposé en monohydrate, car il n'est stable que jusqu'à 60°.

L'acidité, comme la température, joue un rôle important dans l'évolution de l'hydrate amorphe. Plus l'acide minéral est fort, plus l'évolution est rapide. Elle l'est beaucoup plus avec NO_3H et ClH qu'avec SO_4H_2.

IV. Hydrate amorphe et hémihydrate. — Dans les deux précédents paragraphes, nous avons fait intervenir à plusieurs reprises l'hydrate amorphe (appelé communément « acide tungstique blanc »).

Rappelons que la composition de cet hydrate est discutée.

Sa préparation, dans un état de pureté suffisant, présente des difficultés, par son caractère colloïdal d'une part, et par son instabilité d'autre part.

On l'obtient le mieux en précipitant, à 20°, une solution de tungstate neutre pur TuO_4Na_2, $2H_2O$ à 1 mol./g. par litre par une solution d'acide sulfurique diluée : 1 partie d'acide pour 2 parties d'eau. Il faut verser l'acide lentement et en agitant, dans la solution de tungstate, et en notable excès. La précipitation n'est complète qu'après 30 minutes environ. A ce moment on obtient un gel jaune blanchâtre, qu'il faut essorer à la trompe.

Le gel essoré est agité avec de l'eau pure, puis séparé par centrifugation à très grande vitesse. Les opérations sont renouvelées jusqu'à disparition de l'ion SO_4^{--} dans l'eau de lavage, ce qui est assez long.

Le gel ainsi purifié est séché sur P_2O_5 dans le vide. Il donne des morceaux vitreux, absorbe l'humidité avec vigueur et se délite.

L'analyse de ce produit donne une teneur en eau variable, 18 à 30 o/o. La teneur en sodium est variable aussi, et dépend du lavage. Trois échantillons contiennent respectivement 2,1, 1,8, 0,9 Na_2O o/o.

Ce sodium est fixé par adsorption et il est extrêmement difficile de l'enlever. Il n'est pas gênant pour nos essais.

Le gel ainsi otbtenu est broyé au mortier d'agathe, puis chauffé — élévation de température de 20° à l'heure.

La figure 6 montre au début un départ progressif d'eau qui se ralentit de plus en plus et s'arrête vers 120°. A ce moment on a un produit blanc légèrement gris, mais n'ayant plus la coloration jaunâtre du début.

Le palier de poids s'étend jusqu'à 250° environ. A cette température, un nouveau départ d'eau se produit, moins important que dans le cas des hydrates à 1 et à $2H_2O$ (fig. 3 et 5).

A partir de 300°, on observe un palier définitif, le corps qui est jaune clair n'abandonne plus d'eau par calcination ultérieure.

Ainsi le produit nommé hydrate amorphe ne présente pas de composition définie et sa teneur en eau est essentiellement variable, comme de nombreux hydrates d'oxydes métalliques.

Il se transforme lentement par élévation de température en un corps défini, marqué par le palier P (fig. 6), l'hémihydrate $TuO_3.o,5H_2O$.

Un hydrate de cette formule, blanc, a été signalé (Buchholz (2), action à 100° de ClH dilué sur une solution ultrafiltrée d'acide tungstique).

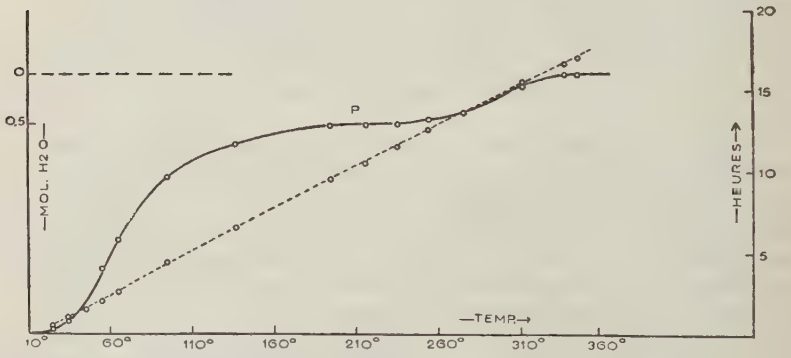


Fig. 6.

Nous avons obtenu l'hémihydrate en abandonnant dans de l'eau, au bain-marie pendant trois heures, de l'hydrate amorphe exempt d'acide (cf. p. 495). En présence d'acide minéral fort, ClH notamment, on obtient dans ces conditions un mélange plus ou moins jaune d'hémihydrate et de monohydrate ; ce fait explique la différenciation de couleur présentée par « l'acide tungstique », dont il est si souvent question dans les mémoires.

L'hémihydrate pur est blanc. Il décante très mal. On l'isole facilement par évaporation, au bain-marie, de l'eau qui lebaigne, suivie de dessiccation à 100°. On obtient ainsi une poudreblanche très fine.

Ce produit estsoluble lentement dans la soude normale, plus difficilement et partiellement dans l'ammoniaque. Il est très stable et ne se modifie pas après contact de 24 heures, dans ClH concentré à 100°.

L'analyse donne une teneur en eau de 4 o/o, nombre légèrement

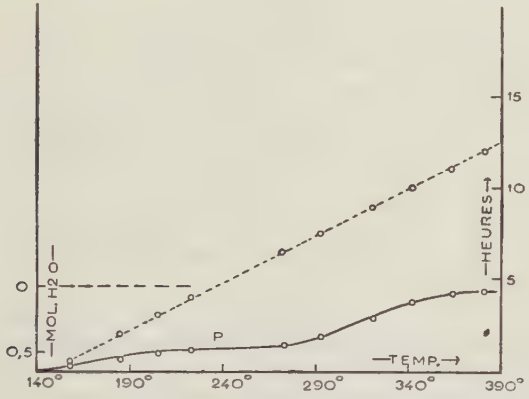


Fig. 7.

supérieur à la valeur théorique (3,6 o/o) pour $TuO_3.o,5H_2O$, ce qui peut être impliqué à de l'eau d'adsorption.

La quantité de sodium présent apparaît comme négligeable (inférieure à 1 o/o), ce qui élimine l'hypothèse que ce corps blanc serait un tungstate très acide.

La courbe de déshydratation de ce composé blanc (20° à l'heure), montre (fig. 7) un palier P un peu irrégulier, dû à une légère quantité d'eau fortement adsorbée, fait qui s'explique par la très grande finesse du produit; vers 250° seulement, on remarque un départ d'eau, mais assez lent.

Cette expérience confirme la formule TuO_3, $o,5H_2O$ du corps et sa stabilité particulière.

B. — Déshydratation a température constante

Les différents composés décelés par les courbes de perte de poids en température linéairement croissante, ont été maintenus à température fixe pendant 3 à 5 jours (2 g. environ par essai).

Dans cette épreuve, chaque composé défini doit garder un poids constant à deux températures au moins, suffisamment distantes.

Les résultats correspondent aux figures 8 et 9.

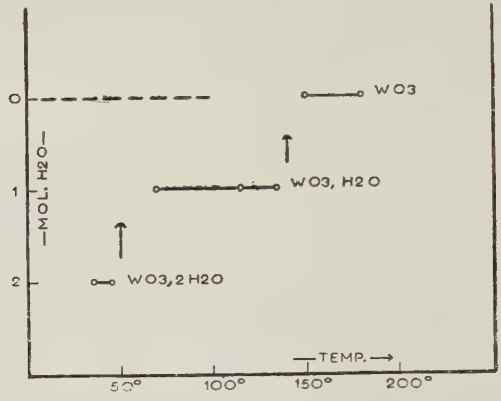


Fig. 8.

Le passage de l'hydrate jaune à $2H_2O$ à l'oxyde se fait par l'intermédiaire du monohydrate (fig. 8).

Le produit gélatineux se déshydrate par l'intermédiaire d'un hémihydrate (fig. 9).

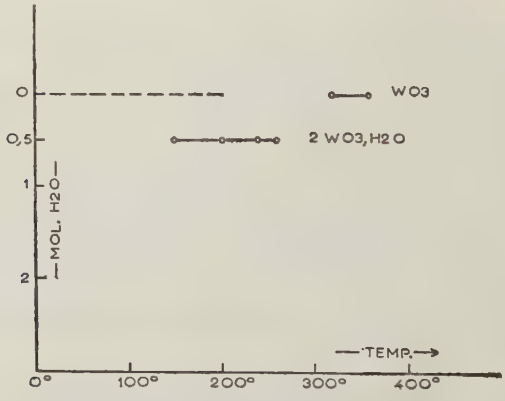


Fig. 9.

En résumé, l'étude de la déshydratation des hydrates de l'oxyde TuO_3 met en évidence (température linéairement croissante) et confirme (température constante) l'existence de trois hydrates et d'un produit gélatineux mal défini.

DEUXIÈME PARTIE

CONSTITUTION DES ACIDES TUNGSTIQUES

Introduction

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons recherché es hydrates définis de l'oxyde TuO_3.

Il reste à préciser la constitution de ces hydrates et leur fonction chimique.

De nombreuses études ont déjà été faites dans ce domaine, en particulier pour les tungstates.

Voici un résumé rapide de la question :

On distingue deux espèces de tungstates : respectivement à molécule simple et à molécule polymérisée.

Le type des tungstates simples est le sel de sodium TuO_4Na_2.

Les tungstates complexes et polymérisés comprennent :

— les paratungstates dont la formule et même le degré de condensation sont encore discutés, certains auteurs admettent une formule du type $7TuO_3.3R_2O$ (Lotz (8), Scheibler, (9)) et d'autres $12TuO_3.5R_2O$ (Souchay (10)).

— les métatungstates de formule $4TuO_3R_2O$. Souchay (10) distingue deux sortes de sels de ce type : des pseudo-métatungstates dont le degré de condensation est 6 et des métatungstates de degré de condensation 12. Ces deux séries de sels se différencient nettement par leurs propriétés physiques et chimiques (solubilité, stabilité).

De nombreux autres tungstates ont été signalés, mais leur existence paraît douteuse. Souchay montre le peu de vraisemblance de l'existence de ces sels.

Étant donné que lors de la précipitation des acides tungstiques on obtient, selon les conditions, des produits différents au point de vue de leur aspect et de leurs propriétés physiques, il nous a paru intéressant d'établir s'il existait un lien entre les différents types de tungstates et les différents types d'acides tungstiques.

Dans l'étude qui va suivre, nous avons utilisé plusieurs méthodes, car le problème étant très complexe, il était indiqué de pouvoir comparer et recouper les résultats.

Un premier chapitre se rapporte à la variation de *p*H lors de la formation des acides tungstiques.

Le deuxième chapitre étudie la neutralisation et la dissolution des acides tungstiques dans les bases alcalines, soude et, dans certains cas, ammoniaque.

Le troisième concerne la neutralisation des acides pertungstiques.

Le dernier reprend l'étude de certains phénomènes étudiés au Chapitre II, mais à l'aide de la variation du point de congélation des solutions.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DE LA PRÉCIPITATION DES ACIDES TUNGSTIQUES

La méthode employée est classique. On utilise un *p*H-mètre Jouan à électrode de verre, légèrement modifié pour permettre des mesures continues. A cet effet, le vase de mesure primitivement prévu pour l'appareil, de capacité trop petite, est remplacé par un petit bécher de 100 cm^3, isolé par un support en rhodoïd. Une agitation mécanique est prévue, et les réactifs sont ajoutés au moyen de burettes préalablement contrôlées.

Les mesures correspondent, sauf indications contraires, à 18° et à des volumes de solutions variant de 50 à 100 cm^3.

L'étude potentiométrique de l'acidification progressive des solutions de tungstate neutre de sodium TuO_4Na_2 a déjà été effectuée par plusieurs auteurs.

Britton (11) obtient une courbe avec un seul point d'inflexion, correspondant à un sel du type $4TuO_3.Na_2O$. Il remarque que le *p*H de la solution, après l'addition d'acide, n'atteint sa valeur stable que lentement.

D'autres auteurs en opérant plus lentement (Küntzel, Riess, Erdmann (12)), ou à chaud (Rosenheim et Wolff (13)), atteignent plus complètement l'équilibre.

Le point d'inflexion correspondant au sel $4TuO_3Na_2O$ est d'autant plus marqué, c'est-à-dire la variation du *p*H est d'autant plus brusque que l'équilibre est plus complètement atteint.

Dans les cas précédents, les solutions étaient relativement diluées, de l'ordre de 0,1 N. En opérant sur des solutions plus concentrées (1 mol.-g./litre) Vallance et Pritchett (14) ont obtenu un deuxième point d'inflexion, mettant en évidence le paratungstate.

Souchay (10), opérant en présence d'ions étrangers (Cl^-, SO_4^{--}) a mis de même en évidence deux points d'inflexion, un pour le paratungstate et un autre pour le sel $4TuO_3.Na_2O$.

Remarque. — Dans la suite, le sel de composition $4TuO_3NaO_2$ est nommé tétratungstate et non pas métatungstate suivant son nom habituel, sans distinguer, pour le moment le métatungstate vrai et le pseudo-métatungstate, qui ont tous deux le même rapport acide/base.

Voici notre étude :

A. — Acide chlorhydrique

I. Solution de faible concentration. — La courbe de la figure 10 représente l'action d'acide chlorhydrique N/10, versé avec agitation dans 20 cm³ de solution de tungstate TuO_4Na_2 N/10 (1/20 de mol.-g. par litre). Chaque mesure n'est faite qu'après stabilisation du *p*H.

La courbe a un point d'inflexion très aplati I qui se place à peu près après addition des 3/4 de la quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique correspondant à l'équation :

$$TuO_4Na_2 + 2ClH \rightarrow TuO_4H_2 + 2ClNa.$$

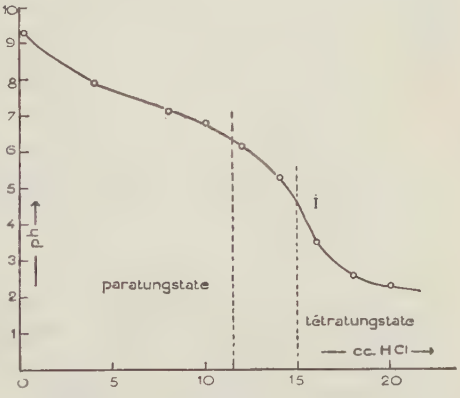


Fig. 10.

Ce point correspond au sel $4TuO_3.Na_2O$. Aucun précipité n'apparaît. Après le point d'inflexion, la solution se colore légèrement en jaune, puis se trouble après 48 heures de repos.

II. En opérant en milieu plus concentré, l'allure de la courbe se modifie. La courbe de la figure 11 correspond à 20 cm³ de solution de TuO_4Na_2 10 fois plus concentré que dans l'exemple précédent ; la solution est donc N. L'acide chlorhydrique ajouté est aussi N.

Après la faible variation initiale du *p*H, due à la transformation tamponnée du tungstate normal en tungstate complexe, on observe une première variation assez brusque I, puis un ralentissement qui précède un second saut P.

Le premier saut du *p*H a lieu pour une composition $2,4TuO_3.Na_2O$, ce qui correspond au paratungstate. Le second correspond au tétratungstate $4TuO_3Na_2O$.

La solution à partir de *p*H 2 se trouble lentement et au bout de 12 heures se prend en une masse jaune très clair.

III. La courbe de la figure 12 est obtenue en versant de l'acide chlorhydrique 2N dans une solution 2N (1 mol.g./litre) de TuO_4Na_2.

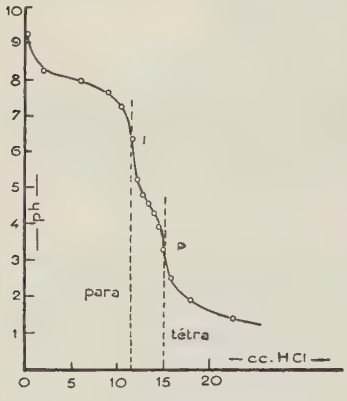


Fig. 11.

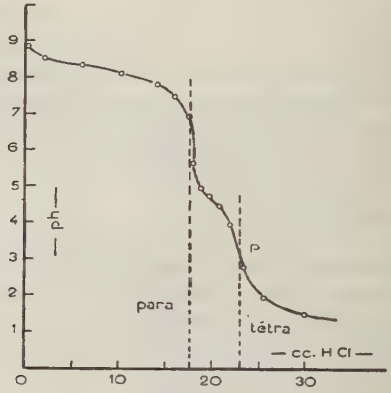


Fig. 12.

Ici, les deux points d'inflexion, correspondants respectivement au paratungstate ($2{,}4TuO_3Na_2O$) et au tétratungstate ($4TuO_3Na_2O$) sont bien marqués.

On observe en outre, à partir de *p*H 8, la formation d'un précipité très blanc qui se redissout, d'abord rapidement puis de plus en plus lentement. A *p*H 6, ce précipité met environ 3 minutes pour se redissoudre complètement. A partir de *p*H 4,8, quand ce précipité est complètement redissous, la prochaine addition de ClH ne produit plus aucun précipité, la solution demeure limpide

Ce précipité se forme donc dans le domaine de *p*H correspondant au paratungstate. Dans le domaine correspondant au tétratungstate, il ne se forme plus.

Enfin, à partir de *p*H 2, la solution se trouble à nouveau mais lentement et au bout de 15 minutes, elle se prend en masse ; le précipité formé n'est plus blanc, mais jaune très clair et se présente comme un gel.

Rappelons que Souchay (10) a observé que l'addition de ClNa à la solution de TuO_4Na_2 favorise l'apparition du point d'inflexion correspondant au paratungstate.

Nous avons fait un essai en présence de ClNa. La concentration

était la même que dans le cas de la figure 11 (20 cm^3 d'une solution de TuO_4Na_2 N et 5 cm^3 d'une solution saturée de ClNa) (fig. 13).

La séparation entre les deux points d'inflexion est accentuée et, d'autre part, on observe ici, comme dans le cas de la courbe figure 12, la formation d'un précipité blanc entre *p*H 8 et *p*H 4,5.

Il résulte des travaux de différents auteurs, en particulier Jander (15) et Souchay (10), que les réactions de formation successive des différents tungstates sont des réactions équilibrées, plus ou moins rapides.

Les résultats de nos expériences montrent que ces équilibres dépendent de deux facteurs : concentration et *p*H.

En effet, nous venons de voir que, dans le cas de solutions diluées, on n'observe qu'un point d'inflexion, très étalé Ce point correspond à peu près au tétratungstate.

Par contre, pour les solutions plus concentrées, le point d'inflexion précédent est mieux marqué et on observe nettement la formation de paratungstate.

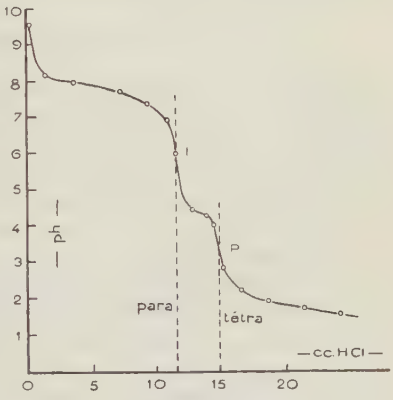


Fig. 13.

La concentration favorise donc la formation de paratungstate. Il est d'ailleurs bien connu que ce sel en solution est instable et que la composition des solutions varie avec le temps, la concentration et la température. Dans le cas des tungstates, le *p*H ne suffit pas pour déterminer la composition d'une solution. Il faut en même temps indiquer la concentration. Byé (16) a fait une observation analogue pour les molybdates.

Von Knorre (17) et Smith (18) admettent que le paratungstate se transforme en tungstate neutre et en tétratungstate plus stables. Une hydrolyse se produit vraisemblablement, ce qui explique que le paratungstate n'est pas mis en évidence aux fortes dilutions.

Voici comment s'explique l'influence du ClNa.

La réaction de transformation du paratungstate en tétratungstate peut s'écrire :

$$\text{paratungstate} + \text{ClH} \rightleftarrows \text{tétratungstate} + \text{ClNa}.$$

L'équilibre est déplacé vers la gauche par addition de ClNa et la formation du paratungstate est favorisée.

Ainsi, avant la précipitation d'acide tungstique, il y a formation successive de paratungstate et de tétratungstate. L'acide tungstique ne précipite qu'à partir de *p*H 2 environ, c'est-à-dire après la formation de tétratungstate. On obtient alors le précipité gélatineux décrit ci-dessus.

Cet acide correspond à l'hydrate amorphe et mal défini, étudié dans la première partie.

Or la formation de cet acide tungstique, même en solution relativement concentrée n'a lieu qu'après avoir ajouté plus de la quantité théorique d'acide correspondant à la réaction :

$$TuO_4Na_2 + 2ClH \rightarrow TuO_4H_2 + 2ClNa.$$

D'autre part, le précipité n'apparaît que lentement et jamais immédiatement.

Ces faits laissent supposer que la réaction de formation de l'acide tungstique est une réaction équilibrée.

Cette hypothèse est vérifiée par l'essai suivant :

Une petite quantité d'acide amorphe pur est mise en suspension dans une solution très concentrée de ClNa et le tout est laissé 24 heures au bain-marie, en agitant. Au bout de ce temps, la suspension s'est transformée en une solution limpide, qui le reste après refroidissement, et même après concentration, ce qui élimine l'hypothèse d'une mise en solution de l'acide.

Ces faits indiquent que la réaction :

$$\text{acide tungstique} + ClNa \rightarrow \text{tungstate} + ClH$$

est possible, donc que la réaction de formation de l'acide est une réaction réversible.

Le tungstate formé dans la réaction ci-dessus est le tétratungstate, étant donné le domaine acide dans lequel cette réaction a lieu.

B. — Acide sulfurique

Le déplacement de l'acide tungstique par l'acide sulfurique donne lieu aux mêmes phénomènes (solution de tungstate TuO_4Na_2 2N et SO_4H_2 2N). La formation de paratungstate est suivie de celle du tétratungstate. Mais ici, le point d'inflexion correspondant au paratungstate est mieux marqué que dans le cas de l'acide chlorhydrique à concentration équivalente.

On observe aussi un premier précipité blanc qui se redissout. Mais le précipité gélatineux jaune clair ne se forme qu'à un *p*H plus bas et beaucoup plus lentement que dans le cas de ClH.

Ce fait est dû à l'acidité moindre de l'acide sulfurique ; l'équilibre :

tétratungstate + acide minéral $\rightleftarrows$ acide amorphe + sel de l'acide minéral

est déplacé vers la gauche.

Nous avons vérifié ce fait par une expérience analogue à celle du ClNa pour ClH. La dissolution de l'acide tungstique dans la solution de SO_4Na_2 se fait plus rapidement et en quantité plus importante que dans la solution de ClNa.

C. — Acide acétique

La courbe (fig. 14) représente l'action d'acide acétique 2N sur une solution de TuO_4Na_2 2N.

Elle montre un seul point d'inflexion ; il correspond au paratungstate $2,4TuO_3Na_2O$; l'addition ultérieure d'acide acétique n'a plus qu'une faible action sur le *p*H. Cet acide est trop faible pour transformer le paratungstate en tétratungstate et pour déplacer l'acide tungstique de ses sels.

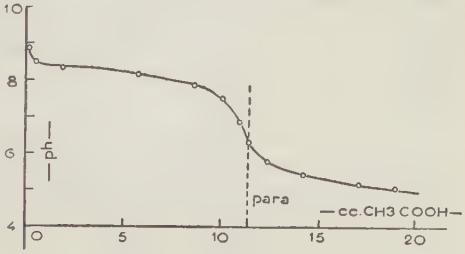


Fig. 14.

En résumé, les acides minéraux forts précipitent un acide tungstique, colloïdal à partir du sel de composition $4TuO_3Na_2O$.

La réaction est équilibrée et d'autant plus complète que l'acide minéral employé est plus fort.

On a longtemps confondu le sel $4TuO_3Na_2O$ avec le métatungstate de même formule globale.

Souchay (10) a montré récemment que le sel obtenu à froid est six fois condensé, ce qui le différencie du métatungstate, ce dernier plus complexe, est douze fois condensé.

L'acide métatungstique, correspondant aux métatungstates, est cristallisé et assez bien étudié.

D'après nos expériences précédentes, il semble que l'acide jaune clair obtenu par action d'acide chlorhydrique ou sulfurique sur le pseudo-métatungstate $4TuO_3Na_2O$, soit l'acide correspondant à ce sel.

La structure de ce polytungstate n'est pas encore clairement

établie, mais d'après les travaux les plus récents, il semble que la formule la plus vraisemblable contienne l'ion hexatungstique $(H_3Tu_6O_{21})^{III-}$ (Jander (15)), (Souchay (10)).

Souchay (10) admet que le paratungstate contient aussi un ion hexatungstique $(HTu_6O_{21})^{II}$, mais il semble que la structure du paratungstate soit différente de celle du tétratungstate.

Il reste à savoir s'il correspond à chaque espèce de tungstate un acide différent.

Dans l'essai III (p. 508) nous avons signalé la formation dans le domaine d'existence du paratungstate, d'un précipité blanc qui disparaît par addition ultérieure d'acide. Nous avons isolé ce précipité.

Dès son apparition, la solution est filtrée ; mais à 18°, le précipité initialement blanc évolue rapidement pendant le lavage et devient jaunâtre, si bien qu'après un lavage soigné à température ordinaire, il apparaît comme identique au précipité final jaunâtre et gélatineux.

Nous avons préparé une certaine quantité de ce précipité blanc formé à $pH = 5,5$, c'est à-dire pour la composition de paratungstate. Lavé plusieurs fois et passé à l'ultracentrifugeuse, il avait le même aspect que l'acide amorphe. A l'analyse, on trouve une quantité très variable d'eau (de 20 à 30 o/o) et des traces de sodium (1 à 2 o/o en Na_2O).

Donc dans le domaine du paratungstate, il se forme un produit blanc, qui n'est pas un tungstate acide, comme le montre sa teneur très faible en métal alcalin et qui se transforme très rapidement en acide amorphe jaunâtre.

La température a une influence considérable sur la conservation de ce produit blanc. Si la précipitation est faite à 0°, le précipité reste blanc. Le lavage avec de l'eau à 0° le laisse inchangé mais il n'a pas été possible de le sécher. Il se transforme en acide jaunâtre par dessiccation dans le vide, même à 15°.

L'essai suivant montre que cet acide blanc se forme bien à partir du paratungstate.

Un excès de ClH dilué (1/2) est ajouté en une fois à une solution de paratungstate de sodium et à une solution de tétratungstate de sodium (ce dernier précipité par addition d'alcool à une solution de tungstate TuO_4Na_2 convenablement acidifié).

Les deux précipités ainsi obtenus sont très différents, blanc pour le paratungstate et jaunâtre pour le tétratungstate.

Nous avons donc isolé deux acides tungstiques : un acide jaunâtre colloïdal qui précipite à partir du tétratungstate six fois condensé, un acide blanc très instable qui précipite à partir du paratungstate.

Ces faits expliquent les phénomènes observés lors de la précipitation à froid des acides tungstiques.

1° En solution relativement concentrée, moléculaire au moins (330 g./litre) de TuO_4Na_2, $2H_2O$, l'addition brutale d'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès, précipite abondamment un acide blanc qui jaunit immédiatement.

Dans ce cas, le paratungstate se forme tout d'abord, puis précipite l'acide tungstique blanc qui se transforme rapidement en acide jaunâtre.

Cet acide, par action de ClNa ou SO_4Na_2, donne le tétratungstate. Finalement un équilibre s'établit entre ce sel et l'acide tungstique amorphe.

Un fort excès d'acide minéral, d'autant plus grand que l'acide est plus faible, est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation d'acide tungstique.

L'acide amorphe est lui-même instable, surtout en milieu fortement acide, et se transforme en hydrate défini $TuO_3 2H_2O$. Cette évolution se fait rapidement en milieu chlorhydrique ou nitrique, moins vite en milieu sulfurique (cf. p. 497).

On a donc intérêt à prendre l'acide sulfurique pour préparer l'acide amorphe.

2° La précipitation de l'acide jaunâtre amorphe est différente, si l'acide minéral est ajouté *lentement* à la solution de TuO_4Na_2.

L'acide blanc formé primitivement se dissout et à un moment donné, ne précipite plus par addition ultérieure d'acide minéral. La solution limpide contient alors du tétratungstate. On obtient peu à peu l'acide amorphe jaunâtre, en ajoutant de l'acide minéral à cette solution. Dans ce cas, l'acide amorphe se forme directement à partir de son sel.

La formation primaire de l'acide blanc très instable est à l'origine de la dénomination « acide tungstique blanc » que de nombreux auteurs donnent à l'acide tungstique préparé à froid.

Ainsi aux deux tungstates complexes, para et tétratungstate, semblent correspondre deux formes d'acide. Ces deux formes sont instables, ce qui confirme leur caractère complexe ; les formules ne sont pas accessibles directement.

Remarque. — Nous avons signalé des hydrates définis de TuO_3 (voir I^re^ partie). Ces hydrates ne sont pas apparus lors de notre étude potentiométrique sur le déplacement de l'acide tungstique par les acides minéraux forts.

Nous avons vu que le monohydrate TuO_3H_2O jaune s'obtient par action à chaud d'un acide minéral fort sur une solution de TuO_4Na_2, le précipité initial étant l'acide amorphe jaunâtre.

Le monohydrate est un produit de transformation de l'acide amor-

phe. Par action d'une solution de ClH concentrée et chaude, l'acide amorphe se transforme rapidement en monohydrate.

Il semble bien que ce monohydrate, très stable, soit un acide de formule TuO_4H_2, correspondant au tungstate TuO_4Na_2.

Restent les deux autres hydrates : $TuO_3.2H_2O$ et $TuO_3.0,5\,H_2O$, tous deux également produits d'évolution de l'acide amorphe.

Nous allons étudier dans le prochain chapitre ces différents composés et montrer leur structure en tant qu'acides tungstiques.

CHAPITRE II

DISSOLUTION ET NEUTRALISATION DES ACIDES TUNGSTIQUES PAR LES BASES ALCALINES

La neutralisation des acides tungstiques et leur dissolution dans les bases alcalines n'a pas encore été étudiée en détail.

Le travail de Buchholz (2) est le plus important et le plus récent. Cet auteur étudie la neutralisation par la soude de « solutions ultrafiltrées d'acide tungstique ». Mais ces solutions sont très diluées et la nature de l'acide tungstique n'y est pas déterminée.

Voici les conclusions de Buchholz :

— condensation par l'acidité en ions hexatungstiques $H_3(H_3Tu_6O_{21})$;

— formation du « métatungstate » $(Tu_6H_3O_{21}\ aq.)Na_3$ par neutralisation ;

— transformation de ce dernier sel en paratungstate $(Tu_6HO_{21}aq.)Na_5$, puis, éventuellement, par l'intermédiaire d'autres sels, en tungstate neutre TuO_4Na_2.

Les réactions successives s'écrivent d'après Buchholz :

$$H_3(H_3Tu_6O_{21}) + 3HONa \rightarrow Na_3(H_3Tu_6O_{21}) + 3H_2O \quad (1)$$
$$Na_3(H_3Tu_6O_{21}) + 2HONa \rightarrow Na_5(HTu_6O_{21}) + 2H_2O \quad (2)$$
$$Na_5(HTu_6O_{21}) + 7HONa \rightarrow 6Na_2TuO_4 + 4H_2O. \quad (3)$$

Nos expériences utilisent les différents hydrates tungstiques définis précédemment, en suspension dans l'eau, à 18°, avec addition de soude ou d'ammoniaque.

L'observation des phénomènes est facile, il suffit avant chaque mesure d'agiter jusqu'à *p*H constant.

I. Monohydrate $TuO_3.H_2O$. — a) *Soude*. — Ce monohydrate considéré comme acide tungstique peut s'écrire TuO_4H_2.

La neutralisation d'un tel acide doit avoir lieu selon la réaction globale :

$$TuO_4H_2 + 2HONa \rightarrow TuO_4Na_2 + 2H_2O.$$

Il peut y avoir, éventuellement, passage par le sel acide :

$$TuO_4H_2 + HONa \rightarrow TuO_4NaH + H_2O.$$

Une suspension de monohydrate (on en prend 2,500 g.) TuO_3H_2O dans 20 cm³ d'eau, neutralisée par la soude N, donne la courbe de la figure 15.

Un brusque saut du *p*H jusque vers 6,5 précède un ralentissement prolongé. Le *p*H se stabilise rapidement à chaque addition, en 1 minute environ.

Pendant la durée de ce palier, la suspension jaune foncé de monohydrate se décolore peu à peu. Vers 11 cm³ de soude ajoutés, la suspension est devenue blanche et, à partir de ce moment, la prochaine addition de soude donne un *p*H exalté (courbe en trait interrompu AB), qui diminue ensuite et se stabilise (courbe pleine AC).

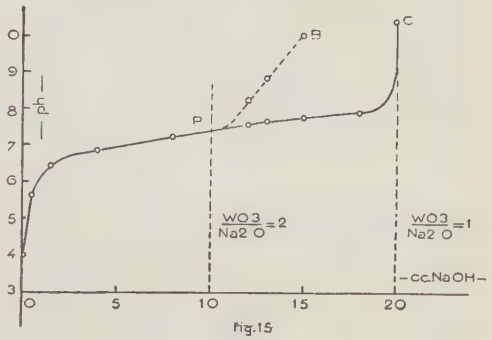


Fig. 15.

En continuant d'ajouter la soude, la suspension blanche s'éclaircit, par disparition progressive du solide ; pour 20 cm³ de soude, le *p*H stabilisé augmente brutalement et devient très basique, la suspension est alors presque claire ; un léger louche blanc subsiste, qui ne disparaît qu'en ajoutant un grand excès de soude.

20 cm³ de soude N correspondent à la neutralisation complète de 2,500 g. de TuO_4H_2 et le saut de *p*H final correspond à la formation du tungstate neutre.

Dans cette neutralisation on ne met nulle part en évidence le tétratungstate, ni le paratungstate.

Cette courbe établit bien la nature du monohydrate ; c'est l'acide tungstique normal TuO_4H_2.

Nous avons vu qu'un peu après l'addition de la moitié de la soude nécessaire à l'équivalence, l'acide tungstique était complètement

transformé en un produit blanc, et que la courbe représentant les valeurs immédiates du *p*H (AB) indiquait un saut de *p*H très net.

Ce saut de *p*H, à environ la demi-neutralité, avait déjà été indiqué par Buchholz (2), mais celui-ci n'en tirait aucune conclusion.

En milieu moins riche en acide tungstique (1,25 g. TuO_4H_2 et 10 cm^3 H_2O), la courbe de neutralisation est analogue à la précédente.

Le produit blanc ainsi formé (on en obtient suffisamment en partant de 12 g. de TuO_4H_2 et soude N) est pratiquement insoluble dans l'eau. Il est analysé après lavage sur filtre, avec de l'eau chaude, puis séchage à 100°.

La teneur en eau est fixe : 3,8 o/o, 4,0 o/o, 3,9 o/o pour trois échantillons. Celle en sodium varie de 2 à 0,5 Na_2O o/o.

Le produit blanc est déjà difficilement soluble dans HONa N et partiellement soluble seulement dans l'ammoniaque N.

Ce corps s'identifie donc avec l'hydrate $TuO_3.0,5H_2O$ signalé dans la première partie de ce travail (p. 498).

Si l'on considère cet hydrate comme un acide, sa formule s'écrit $Tu_2O_7H_2$.

Sa formation à partir de TuO_4H_2, lors de la neutralisation par la soude de ce dernier, s'explique comme suit :

La première réaction est celle de la neutralisation de l'acide tungstique :

$$TuO_4H_2 + 2NaOH \rightarrow TuO_4Na_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

le tungstate neutre est transformé en ditungstate par TuO_4H_2 en excès :

$$TuO_4H_2 + TuO_4Na_2 \rightleftarrows Tu_2O_7Na_2 + H_2O \qquad (2)$$

le ditungstate est hydrolysé :

$$Tu_2O_7Na_2 + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Tu_2O_7H_2} + 2HONa. \qquad (3)$$

Cet équilibre est constamment déplacé vers la droite car HONa formé réagit à nouveau avec le reste de TuO_4H_2.

A partir du moment où la moitié de la quantité de soude équivalente à l'acide tungstique normal a été ajoutée (1HONa pour $1TuO_4H_2$), il ne subsiste plus d'acide normal qui est transformé en un mélange de tungstate normal neutre (qui est dissous) et d'acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$ (qui forme le précipité blanc).

Or nous savons que $Tu_2O_7H_2$ réagit lentement avec la soude, donc la prochaine addition de soude après la demi-équivalence, fournit un grand excès d'ions OH^- à la solution. Le *p*H va instantanément prendre une valeur élevée. Les ions OH^- seront ensuite lentement neutralisés par l'acide $Tu_2O_7H_2$ et le *p*H retombe. Le sel $Tu_2O_7Na_2$ est hydrolysé ; finalement l'action de la soude sur $Tu_2O_7H_2$ donne le

tungstate neutre TuO_4Na_2, seul stable dans le domaine de *p*H qui intervient.

Il semble cependant que la réaction de transformation du sel $Tu_2O_7Na_2$ n'est pas totale car, aux concentrations étudiées, l'acide $Tu_2O_7H_2$ n'est pas complètement dissous à l'équivalence ; ce fait explique que la courbe AB, due au ditungstate $Tu_2O_7Na_2$, est située légèrement au delà de la demi-équivalence (point P fig. 15).

L'essai suivant montre la réalité de la suite des réactions 1, 2 et 3 considérées précédemment. Une solution concentrée de tungstate de sodium TuO_4Na_2 est versée dans une suspension aqueuse d'acide TuO_4H_2. Ce mélange est agité à 20° pendant une heure.

La suspension jaune devient lentement blanche. Le produit blanc après filtration et lavage donne à l'analyse la composition TuO_3 $0{,}5H_2O$, c'est-à-dire l'acide ditungstique.

On ne met pas le ditungstate, ni l'acide $Tu_2O_7H_2$ en évidence dans la courbe inverse, c'est-à-dire dans l'action d'un acide sur une solution de tungstate TuO_4Na_2 (Voir II[e] Partie, chap. I[er]). Cela s'explique étant donné que les ions TuO_4^{--}, se polymérisent sous l'influence des ions H^+, peut-être par l'intermédiaire d'ions $Tu_2O_7^{--}$ instables, en ions polytungstiques complexes, plus stables. Dans notre exemple précédent, il n'y avait pas d'ions polytungstiques formés.

Remarque. — Les acides tungstiques TuO_4H_2 et $Tu_2O_7H_2$ ont des formules analogues à celles des acides sulfuriques SO_4H_2 et $S_2O_7H_2$ et chromiques CrO_4H_2 et $Cr_2O_7H_2$. De même les sels neutres se correspondent. Mais un seul sel acide est connu : le sulfate SO_4HNa. Le ditungstate et le dichromate (Cornec (19)) ont une réaction de formation analogue (action du sel normal sur son acide).

Enfin le pyrosulfate $S_2O_7Na_2$ est détruit en solution, ainsi que le ditungstate $Tu_2O_7Na_2$.

b) *Ammoniaque.* — L'acide tungstique est déterminé par dosage dans la solution finale (il en sera toujours ainsi par la suite) : précipitation par le chlorhydrate de benzidine. La teneur en TuO_3 est donnée par calcination d'où la quantité de TuO_4H_2 passé en solution (Méthode de Knorre). Cette méthode est plus précise que la pesée initiale de l'acide tungstique, car on détermine l'acide passé en solution, c'est-à-dire l'acide ayant réagi.

La courbe figure 16 (ammoniaque N/2) montre d'abord un saut brusque du *p*H, puis un palier.

Le *p*H se fixe rapidement (1 à 2 minutes) après chaque addition d'ammoniaque. La courbe de *p*H se relève peu après (5 cm^3 d'ammoniaque), et manifeste un point d'inflexion. A partir de ce moment, l'acide en suspension est complètement dissout, à l'exception d'un louche blanc qui se maintient jusqu'à la fin.

La solution finale contient 0,346 g. TuO_3. Cette quantité nécessite :

$$\frac{4\,000 \times 0{,}346}{232} = 5{,}96 \text{ cm}^3 \text{ HONH}_4 \text{ N/2}$$

et l'ammoniaque employé étant 0,974 N/2 la neutralisation du TuO_3 en solution nécessite :

$$5{,}96 \times 0{,}974 = 5{,}65 \text{ cm}^3.$$

Ce point d'inflexion correspond donc au tungstate neutre d'ammonium $TuO_4(NH_4)_2$.

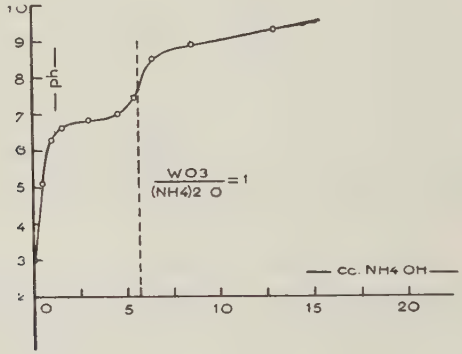


Fig. 16.

Les phénomènes correspondant à la formation du ditungstate, rencontrés avec la soude (cf. p. 511) n'apparaissent pas ici ; l'acide $Tu_2O_7H_2$ est très difficilement soluble dans l'ammoniaque dilué.

Le ditungstate d'ammonium est beaucoup plus instable que le sel de sodium et en solution diluée son hydrolyse est complète :

$$TuO_4H_2 + TuO_4(NH_4)_2 \leftarrow Tu_2O_7(NH_4)_2 + H_2O.$$

En solution plus concentrée, ammoniaque 2N, la courbe a la même allure que la précédente. Mais ici l'acide blanc $Tu_2O_7H_2$ apparaît. Il reste en excès notable jusqu'à la fin.

Lors de la purification de l'acide tungstique TuO_4H_2 par dissolution dans l'ammoniaque concentré, un résidu blanc apparaît, qui est l'acide $Tu_2O_7H_2$, formé par hydrolyse du ditungstate.

Les deux courbes précédentes mettent bien en évidence l'existence en solution du tungstate neutre d'ammonium.

Ce sel n'existe qu'en solution, car par concentration il y a départ d'ammoniaque et transformation en paratungstate.

Avec l'ammoniaque comme avec la soude, la neutralisation de l'acide TuO_4H_2 ne manifeste pas la formation de polytungstates complexes.

II. Dihydrate $TuO_3 2H_2O$. — Morley (7) considère cet hydrate comme celui de l'acide TuO_4H_2 et l'écrit : TuO_4H_2, H_2O.

La neutralisation du dihydrate par la soude N/2 est représentée figure 17.

La solution finale contient 0,928 g. de TuO_3, soit une quantité équivalente de soude N/2 de 16 cm³.

Cette courbe a la même allure que celle correspondant à la neutralisation de l'acide TuO_4H_2 (cf. p. 511). Un seul sel apparaît, le tungstate neutre TuO_4Na_2 (rapport $\frac{TuO_3}{1Na_2O} = 1$). Les mêmes phénomènes dus à l'apparition fugace du ditungstate se rencontrent ici encore, *p*H variable se stabilisant par diminution.

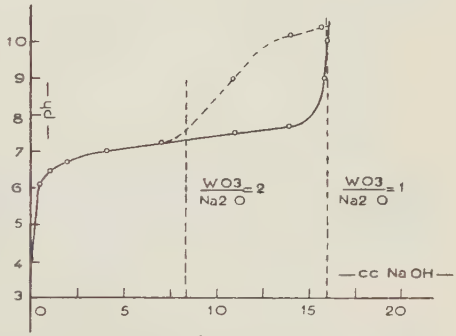


Fig. 17.

Le composé TuO_3, $2H_2O$, se comportant de la même façon que l'acide TuO_4H_2, en est bien le monohydrate $TuO_4H_2 - H_2O$.

III. Acide amorphe. — Dans tous les essais qui suivent, l'acide amorphe utilisé est le produit centrifugé et non séché, remis en suspension dans l'eau.

Le critérium de pureté du produit est la valeur à peu près constante du *p*H de ses suspensions qui est normalement de 2,5 à 3.

a) *Soude N/2.* — La courbe de la figure 18 met en évidence un court palier de *p*H, suivi d'un fort point d'inflexion A. Tout l'acide en suspension est dissous à l'apparition du point d'inflexion. La valeur constante du *p*H s'établit en 1 ou 2 minutes.

Le point d'inflexion A est suivi d'un palier. A partir de 6,5 cm³, le *p*H prend une valeur immédiate élevée (*ab*) ; le phénomène rencontré dans le cas de l'acide TuO_4H_2 se reproduit. Mais la solution est ici limpide.

La courbe des *p*H stable (*ac*) a un point d'inflexion brusque B

(11 cm³ de soude). A 11,4 cm³, la solution finale contient 0,661 g. TuO_3 nombre théorique.

Le premier point d'inflexion correspond au tétratungstate. C'est pour la formation de ce sel que l'acide est complètement dissout par la soude. On peut en conclure qu'à cet acide correspondent des ions complexes qui donnent le tétratungstate.

Le paratungstate n'est pas marqué. Le léger décalage du premier point d'inflexion A vers la gauche semble indiquer la formation du paratungstate accompagné de sa décomposition par les ions OH^- (influence inverse des ions H^+ qui ont une action polymérisante).

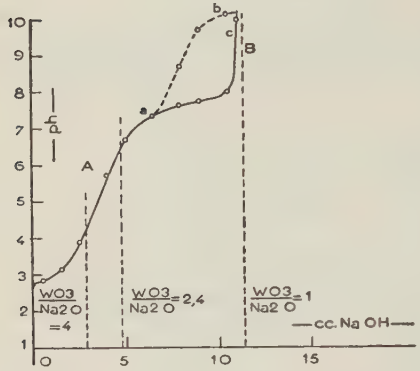


Fig. 18.

Ici encore apparaît le même phénomène que celui signalé à propos de la formation du ditungstate. Mais l'acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$ ne précipite pas. Ceci s'explique vraisemblablement par le mécanisme différent de formation du ditungstate, qui est ici un produit intermédiaire de dépolymérisation des ions complexes.

Avec de la soude 2N, donc quatre fois plus concentrée que dans le cas précédent, les phénomènes sont analogues. A partir de la formation du ditungstate, on obtient un léger louche de produit blanc ; c'est vraisemblablement l'acide $Tu_2O_7H_2$.

b) *Ammoniaque.* — La courbe de la figure 19 représente la neutralisation de l'acide amorphe par l'ammoniaque 2N.

La formation du paratungstate d'ammonium, plus stable et moins soluble que celui de sodium est indiquée en *a*. L'acide est totalement dissous après 3 cm³ d'ammoniaque. Ceci confirme que cet acide donne en solution des ions complexes hexatungstiques.

Ensuite un palier de *p*H (AB) correspond aux équilibres entre ions complexes et ions simples. On ne met pas en évidence de phénomène indiquant la formation de ditungstate d'ammonium, pour la même raison que dans le cas de la neutralisation de l'acide TuO_4H_2 par l'ammoniaque, le ditungstate d'ammonium est trop instable.

Le tungstate neutre est marqué par le point d'inflexion *b*.

Résumé. — Cette étude de la neutralisation des acides tungstiques met en évidence trois composés :

— acide tungstique normal TuO_4H_2 : le tungstate neutre TuO_4Na_2 lui correspond ;

— acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$: son sel $Tu_2O_7Na_2$ est très instable en solution ;

— acide complexe amorphe : donne en solution des ions hexatungstiques, le tétratungstate $Na_3(H_3Tu_6O_{21})$ lui correspond et peut-être le paratungstate $Na_5(HTu_6O_{21})$.

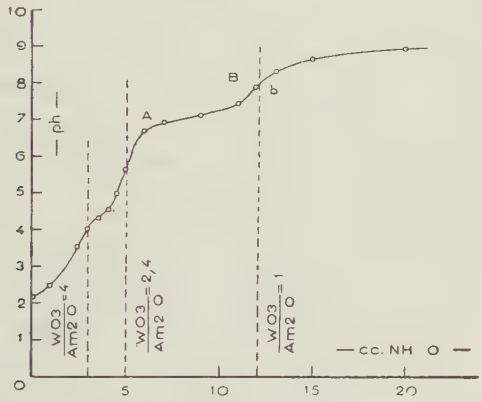


Fig. 19.

CHAPITRE III

NEUTRALISATION DES ACIDES TUNGSTIQUES EN PRÉSENCE D'EAU OXYGÉNÉE

Les acides tungstiques sont relativement faibles. Nous avons renforcé leur acidité par l'eau oxygénée (« Perhydrol » Merck, produit neutre chimiquement pur).

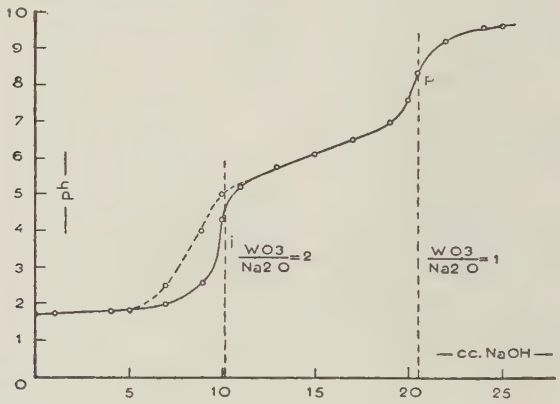
I. Acide normal TuO_4H_2. — La courbe de neutralisation par la soude N/2 d'une suspension dans l'eau de ce corps, après addition de perhydrol dilué (3 cm³ environ) est représentée figure 20.

Le *p*H initial est plus faible qu'en l'absence d'eau oxygénée.

On observe d'abord un palier, puis la suspension s'éclaircit. Au même moment, le *p*H ne prend pas immédiatement une valeur constante (la courbe en pointillé représente les valeurs immédiates).

Après addition de 9 cm³ de soude un point d'inflexion accusé apparaît; un palier plus incliné que le premier précède un second point d'inflexion (20 cm³ de soude). La suspension a disparu pour ce second point d'inflexion et la solution a une teinte jaune.

La solution finale contient 1,224 *g*. TuO_3 et l'addition de soude correspond à 0,430 *g*. Na_2O au point P, soit un rapport moléculaire $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 1$.



Fig, 20.

Le premier point d'inflexion correspond à un rapport moléculaire $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 2$, la quantité de soude ajoutée étant deux fois moindre.

Les sels correspondants sont donc respectivement perditungstiques (point *i*) et permonotungstique (point P).

II. Acide complexe gélatineux. — Ici l'acide se dissout immédiatement dans la solution d'eau oxygénée et la solution d'acide pertungstique est limpide.

La courbe de neutralisation par la soude N/2 a la même allure que celle de la figure 20. Les mêmes points singuliers s'y retrouvent.

Mais avec l'acide amorphe, le *p*H se stabilise immédiatement et la solution devient jaune après le premier point d'inflexion.

Cammerer (24) signale un acide pertungstique de formule TuO_5H_2, jaune en solution et Péchard (25) un pertungstate $Tu_2O_8Na_2$.

Ces deux composés correspondent aux acides persulfuriques SO_5H_2 et $S_2O_8H_2$.

Les sels mis en évidence par nos courbes seraient donc le perditungstate $Tu_2O_8Na_2$ et le permonotungstate TuO_5Na_2, ce dernier jaune en solution.

Cela se confirme par le fait que l'acide TuO_4H_2 n'est dissout par la soude en présence d'eau oxygénée, que pour la formation du deuxième point d'inflexion, marquant un tungstate de rapport $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 1$. L'acide amorphe, par contre, est dissous pour la formation du perditungstate.

Dans les deux cas, que l'on parte de l'acide monotungstique ou de l'acide gélatineux, le perditungstate se révèle avant le permonotungstate.

Ce fait ne surprend pas pour l'acide gélatineux ; en effet, cet acide complexe peu stable se dégrade facilement en aboutissant à l'acide ditungstique qui est stable (p. 512).

Avec l'acide monotungstique, le permonotungstate formé se combine molécule à molécule avec son acide pour donner le perditungstate.

On retrouve pour l'acide permonotungstique, le phénomène réactionnel du sel déjà rencontré avec l'acide monotungstique (p. 516).

L'existence de l'acide ditungstique se trouve donc confirmée par la mise en évidence du peracide lui correspondant.

CHAPITRE IV

ÉTUDE CRYOSCOPIQUE

La cryoscopie est un indicateur de neutralisation. Cornec (19) l'a utilisée d'une manière systématique pour établir certaines formules d'acides minéraux alors discutées.

Appareillage. — La solution à étudier est placée dans une éprouvette de 100 cm^3 environ. Cette éprouvette placée dans une seconde éprouvette de diamètre supérieur est refroidie dans un mélange réfrigérant glace + sel.

L'agitation, régulière, est obtenue au moyen d'un système mécanique à excentrique.

Un thermomètre Beckmann au 1/100 de degré, étalonné au début de chaque journée, est utilisé.

Les graphiques représentent en abscisse le rapport soude sur acide tungstique et en ordonnée l'abaissement cryoscopique de la solution, déterminé par les courbes d'échauffement.

Dans ces expériences, il n'est pas possible d'opérer sur des suspensions de corps solides, comme dans les expériences précédentes.

On part du sel soluble le plus acide, le tétratungstate de sodium $4TuO_3, Na_2O$.

Préparation du tétratungstate de sodium. — Une solution moléculaire de $TuO_4Na_2, 2H_2O$ pur est additionnée lentement, avec agitation, d'acide chlorhydrique normal, jusqu'à *p*H 2. La solution à ce moment doit être limpide. On lui ajoute son volume d'alcool à 95°. Un sel blanc précipite, qui est séparé. On lave sur filtre avec de l'alcool aqueux (1/1). Le sel est purifié par dissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool. On obtient une poudre blanche très soluble dans l'eau.

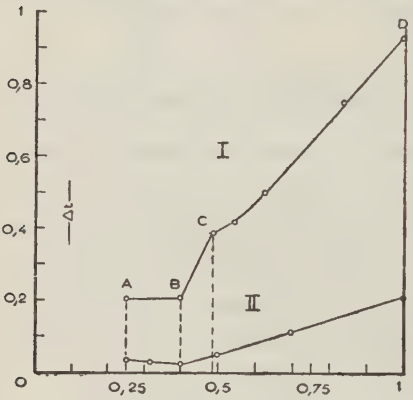


Fig. 21.

Neutralisation par la soude. — On fait une série de solutions contenant dans le même volume (55 cm³) la même quantité de tungstate (correspondant à 2,364 g. de TuO_3), et une quantité variable de soude N/2. Pour chacune on détermine l'abaissement cryoscopique par rapport à l'eau.

Le rapport $\frac{Na_2O}{TuO_3}$ va de 0,25 (tétratungstate) à 1 (tungstate normal).

Il est porté en fonction de l'abaissement correspondant Δt (fig. 21, 1).

L'abaissement cryoscopique reste constant du tétratungstate (A) au paratungstate (B) ($x = 0{,}416$), puis il augmente jusqu'au tungstate TuO_4Na_2 (point D).

Dans l'intervalle B-D une cassure (C) très nette caractérise le ditungstate ($x = 0{,}5$).

La courbe II de la même figure correspond à une autre série d'expériences en solution plus diluée de tétratungstate (0,480 g. de TuO_3 au lieu de 2,364 g.).

Ici, seul le paratungstate est décelé ; le ditungstate passe inaperçu.

La cryoscopie manifeste donc la formation du paratungstate (sel

condensé) par addition de soude au tétratungstate, qui est ensuite transformé en monotungstate par l'intermédiaire du ditungstate.

On retrouve la suite des réactions déjà rencontrées (p. 516).

L'action de l'acide chlorhydrique sur le monotungstate de sodium manifeste par abaissement du point de transition du sel de Glauber successivement : le paratungstate, puis le tétratungstate. Le ditungstate n'est pas révélé (Souchay (10)).

ADDENDA

RÉDUCTION PHOTOCHIMIQUE

Au cours des manipulations des acides tungstiques et des tungstates acides, nous avons parfois observé un bleuissement des papiers-filtres utilisés par éclairement.

De même les solutions alcooliques de lavage du tétratungstate de sodium bleuissent à la lumière.

Ces phénomènes sont à rapprocher de ceux signalés pour des acides tungstiques fraîchement préparés (A. Bennrath (26) et Van Liempt (27)). Il s'agit vraisemblablement de réduction photochimique du tungstène hexavalent.

A ce sujet, S. Gosh et A. K. Bhattacharya (28) ont étudié des sols d'acide tungstique en présence de réducteurs organiques.

Il était intéressant de savoir si tous les types d'acide tungstique que nous avons isolés sont sensibles à la lumière, ainsi que leurs sels.

Nous avons donc étudié la réduction de différents produits, sous l'influence du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure en présence d'alcool éthylique, servant de réducteur.

Méthode utilisée. — La réduction est appréciée par comparaison de la teinte obtenue dans des conditions données (1 heure d'éclairement) à une série de teintes repère. Ces dernières sont celles de solutions aqueuses de bleu de bromothymol (*p*H 8) qui a l'avantage de ne pas varier et permet une comparaison sûre en raison de la similitude de teintes.

Nous admettons que la réduction photochimique du tungstène VI donne le tungstène V (l'oxyde correspondant Tu_2O_5 est bleu).

La solution de comparaison est étalonnée avec une solution dosée, renfermant du tungstène V (réduction de monotungstate en solution sulfurique par l'hydrogène naissant; dosage du tungstène par oxy-

dation de V en VI à l'alun de fer et titrage en retour par oxydation (Holt et Gray (29)). On a une série de tubes scellés étalons.

On fait une série de solutions à teneur fixe en monotungstate additionnés d'acide chlorhydrique 2N (1re série) ou d'acide acétique 2N (2e série) en quantité croissante et d'une quantité fixe d'alcool éthylique (5 cm³ pour 20 cm³ de solution de TuO_4Na_2 2N).

Le pourcentage de tungstène VI réduit est porté en fonction de l'acide ajouté (courbe en trait interrompu fig. 22).

Le phénomène est pratiquement inexistant en solution acétique.

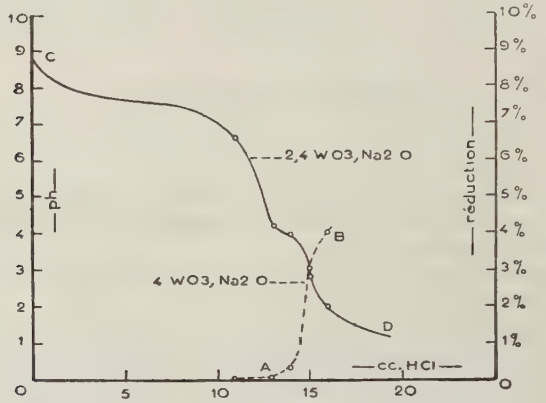


Fig. 22.

La réduction n'a lieu qu'au delà d'une certaine acidité (point A) ; elle augmente brusquement, puis se ralentit ; les mesures ne sont pas prolongées en milieu très acide par suite de précipitation d'acide tungstique qui empêche l'estimation colorimétrique.

Sur le même diagramme est reproduite la courbe de variation de *p*H (C-D) en fonction de l'acide ajouté (cf. p. 504). Rappelons que cette courbe manifeste le paratungstate puis le tétratungstate. Les deux courbes du graphique se correspondent pour une même abscisse.

On voit que la réduction photochimique ne se produit pas pour l'acidité correspondante au paratungstate, mais est intense quand le tétratungstate est complètement formé.

Le fait que l'acide acétique ne donne pas de réduction s'accorde avec l'absence de tétratungstate par action de cet acide sur le monotungstate (seul le paratungstate est marqué par la courbe de la figure 14, p. 507).

Différents produits tungstiques (sels et acides) ont été exposés au

rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure après dissolution ou mise en suspension dans l'eau additionnée d'alcool.

Seul le tétratungstate de sodium (1 mol./g. TuO_3 par litre) et l'acide gélatineux donnent une coloration ; le métatungstate notamment reste incolore. Il y a là un nouveau rapprochement entre ces deux corps, qui nous sont déjà apparus comme dépendants, puisque la neutralisation de l'acide gélatineux donne le tétratungstate.

L'acide gélatineux se comporte donc comme un acide tétratungstique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Nous avons fait une étude sur les acides tungstiques par des méthodes variées. Notre but était de préciser la constitution et la formule des divers produits rencontrés, ainsi que leur domaine d'existence en fonction de divers facteurs physiques.

1° La déshydratation a mis en évidence trois hydrates définis :

TuO_3, $2H_2O$ ou TuO_4H_2, H_2O	jaune clair, stable jusqu'à 60° environ.
TuO_3, H_2O ou TuO_4H_2	jaune foncé, stable jusqu'à 150°.
TuO_3, $0{,}5H_2O$ ou $Tu_2O_7H_2$	blanc, stable jusque vers 250°.

Le monohydrate est un intermédiaire de déshydratation du dihydrate. L'hémihydrate provient d'une transformation d'un gel tungstique, favorisée par une élévation de température en présence ou non d'eau. Un acide fort est défavorable, par production de dihydrate à froid, ou de monohydrate à chaud ; l'hémihydrate disparaît si l'acidité est suffisante.

2° L'action de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfurique, sur le tungstate normal TuO_4Na_2 en solution aqueuse (courbes de *p*H) fait apparaître successivement le paratungstate $2{,}4TuO_3.Na_2O$ et le tétratungstate $4TuO_2Na_2O$.

Nous avons mis en évidence l'action favorable du chlorure ou du sulfate sur la formation du paratungstate. Toutes les réactions sont réversibles. L'acidité favorise la formation des complexes paratungstate et tétratungstate ; ce dernier n'apparaît pas avec l'acide acétique.

Le paratungstate donne un acide tungstique blanc qui jaunit rapidement.

Le tétratungstate donne directement cet acide jaunâtre.

3° L'action de la soude sur les hydrates TuO_3H_2O et TuO_32H_2O donne des courbes de *p*H analogues : seul apparaît en définitive le sel neutre TuO_4Na_2.

Ces hydrates doivent s'écrire TuO_4H_2 et $TuO_4H_2.H_2O$.

Mais l'acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$ se forme par réaction entre le tungstate normal TuO_4Na_2 et son acide. Il lui correspond un accident sur la courbe des *p*H.

La neutralisation par l'ammoniaque ne met en évidence que le tungstate neutre d'ammonium $TuO_4(NH_4)_2$.

4° Les courbes de *p*H traduisant la neutralisation par la soude de l'acide normal TuO_4H_2, et celle de l'acide complexe gélatineux, l'une et l'autre en présence d'eau oxygénée, marquent la formation successive d'un perditungstate et d'un permonotungstate.

Mais avec l'acide normal, le perditungstate est un produit secondaire, formé par réaction entre le permonotungstate et l'acide permonotungstique (le *p*H ne se stabilise pas immédiatement). Le perditungstate est transformé ensuite par la soude en permonotungstate.

Avec l'acide gélatineux, le perditungstate est formé directement. En effet, cet acide donne avec l'eau oxygénée un produit soluble à *p*H très acide alors que l'acide normal ne se dissout dans l'eau oxygénée qu'à *p*H beaucoup plus élevé, 7 au moins.

C'est là un nouvel argument en faveur de la différenciation de structure des deux acides tungstiques, l'un apparaissant comme monotungstique (acide dit normal) et l'autre comme condensé, la forme ditungstique en dérivant.

5° La cryoscopie d'une solution aqueuse de tétratungstate de sodium, additionné de soude, révèle successivement le paratungstate et le ditungstate ; ce dernier n'apparaît pas en milieu trop dilué.

6° Le tungstène hexavalent dans le tétratungstate et dans l'acide gélatineux, est réduit en milieu aqueux par l'alcool éthylique, en donnant une coloration bleue sous l'influence du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure. Le métatungstate notamment n'est pas réduit ; cependant tétratungstate et métatungstate sont considérés comme correspondants au même rapport moléculaire $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 4$. C'est là une différenciation notable de ces deux sels et des acides correspondants.

(Travail effectué au laboratoire de Chimie minérale du P. C. B. Faculté des Sciences de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

1. Guichard. — *Bull. Soc Chim. France*, **2** (1935), 539.
2. Buchholz. — *Z. anorg. Chem.*, **244** (1940), 168.
3. H. C. Burger. — *Z. anorg. Chem.*, **121** (1922), 240.
4. A. Riche. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **50** (1857), 42.
5. V. Forcher. — *Ber. Wien. Akad.*, **44** II (1861), 160.
6. C. D. Braun. — *J. Prakt. Chem.*, **91** (1864), 39.
7. A. M. Morley. — *J. Chem. Soc.* (Londres) (1930), II, 1987.
8. Lotz. — *J. Prakt. Chem.*, **63** (1854), 209.
9. Scheibler. — *J. Prakt. Chem.*, **83** (1861), 273.
10. Souchay. — *Ann. de Chim.* [11], **18** (1943), 61-169.
11. Britton. — *J. Chem. Soc.* (1927), 147.
12. Küntzel, Riess, Erdmann. — *Collegium* (1938), 237.
13. Rosenheim-Wolff. — *Z. anorg. Chem* , **193** (1930), 47.
14. Vallancet-Pritchett. — *J. Chem. Soc.* (1934), 1586.
15. Jander. — *Z. Phys. Chem.*, **187** (1940), 149.
16. Bye. — *Bull. Soc. Chim. France*, **9** (1942), 360.
17. Von Knorre. — *J. Prakt. Chem.*, **27** (1883), 49 ; *Ber.*, **18** (1885), 2362.
18. Smith. — *Proc. Amer. Phil. Soc.*, **65** (1926), 10.
19. Cornec. — *Thèse* n° 1582, série A, n° 719. Paris (1912).
20. Vallet. — *C. R.*, **200** (1935), 315.
21. Schreiber. — *Ann. Chim.*, **11** (1934), 1, 88.
22. Selva. — *Thèse* n° 111, série U. Strasbourg (1935).
23. Huttiget-Kurre. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **122** (1922), 44.
24. Cammerer. — *Chem. Zeit.*, **15** (1891), 957.
25. Pechard. — *Ann. Chim. Phys.* [6], **22** (1891), 202.
26. A. Bennrath. — *Z. wiss. Phot.*, **16** (1917), 256.
27. Van Liempt. — *Chem. N.*, **132** (1926), 357.
28. S. Gosh et Bhattacharya. — *Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad*, **2** (1932), 29-32.
29. Holt et Gray. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12** (1940), 144.

Publication relative à ce travail :

A. Chrétien et Guy Biehler. — Sur l'hémihydrate TuO_3, 1/2 H_2O : l'acide bitungstique $Tu^2O^7H_2$. *C. R.*, **224** (1947), 934.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 557. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS. BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 738. — 10-1947.

ÉTUDE COMPARÉE DE L'OXYDATION PAR VOIE HUMIDE DES HYDROXYDES NICKELEUX, COBALTEUX, MANGANEUX ET FERREUX

Par J. BESSON

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION, HISTORIQUE

Malgré de très nombreux travaux, la question des peroxydes du nickel reste encore aujourd'hui particulièrement obscure. L'exposé chronologique de ces travaux que nous donnons ci-dessous montre que, jusqu'à maintenant, de profondes divergences subsistent entre les auteurs quant à la formule et aux propriétés de ces peroxydes, notamment à leur stabilité.

a) On a remarqué, depuis plus d'un siècle, que certains oxydants (hypochlorites alcalins en particulier) ajoutés à une suspension d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ donnent un produit noir dégageant facilement de l'oxygène. Les premiers auteurs qui ont étudié ce précipité, Wicke (1), Wernicke (2), Carnot (3), l'ont considéré comme un sesquioxyde hydraté Ni_2O_3, $x H_2O$. Parmi eux nous retiendrons particulièrement Carnot qui précipite le peroxyde de nickel par action simultanée de la potasse et d'un hypochlorite alcalin sur une solution de sulfate de nickel. Le précipité obtenu est soumis à l'ébullition quelques minutes dans son eau-mère, lavé par décantation à l'eau alcalinisée puis à l'eau pure et enfin analysé par addition d'iodure de potassium et titrage de l'iode libéré à l'hyposulfite. Par ce procédé, Carnot dit avoir obtenu quantitativement le sesquioxyde Ni_2O_3 hydraté et recommande même la méthode pour un dosage volumétrique du nickel.

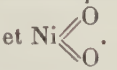
b) D'autre part, par analogie avec ce qui se passe pour les sels de fer et de manganèse, on a longtemps considéré comme du sesquioxyde anhydre Ni_2O_3 le résidu à grand pouvoir oxydant de la calcination ménagée de l'azotate ou du chlorate de nickel : Woechter (4), ou encore du mélange chlorure de nickel, chlorate de potassium : Delfs (5).

c) Les recherches ultérieures n'ont pas confirmé cette façon simple de voir. En effet, dans les produits obtenus par voie humide, la proportion d'oxygène s'écarte notablement en plus ou en moins de celle exigée par la formule Ni_2O_3 : Schroeder (6), Bellucci et Clavari (7). Ces derniers, en particulier, reprenant les méthodes alors admises pour la préparation du sesquioxyde, ont conclu de leurs travaux que celui-ci ne peut être obtenu par voie sèche et que les produits obtenus par voie humide sont des mélanges en proportions variables d'hydroxyde divalent $Ni(OH)_2$ et d'oxyde tétravalent hydraté NiO_2, xH_2O. Le composé noir qu'ils décrivent est obtenu en oxydant à la température de la glace fondante, au moyen de l'hypobromite de sodium, l'hydroxyde de nickel précipité par la soude d'une solution d'azotate. Ce corps en suspension dans l'eau additionnée d'acide sulfurique met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, décolore de petites quantités de permanganate mais ne provoque pas la formation d'eau oxygénée.

d) A la suite des travaux de Bellucci et Clavari, de nombreux auteurs ont cherché à préparer l'oxyde de nickel tétravalent NiO_2 soit par voie sèche soit par voie humide, presque toujours suivant les procédés mêmes que l'on considérait autrefois comme donnant le sesquioxyde Ni_2O_3. C'est ainsi que Vaubel (8), par évaporation à sec d'une solution de nitrate de nickel et d'acide azotique et calcination du résidu au bain d'air entre 280° et 330°, prétend obtenir quantitativement le bioxyde NiO_2, à tel point que le procédé serait susceptible d'être utilisé pour le dosage gravimétrique du nickel.

Par voie humide, Pellini et Meneghini (9) obtiennent un composé de couleur vert gris, différente de celle de l'hydroxyde bivalent par action de l'eau oxygénée à 30 volumes sur une solution de chlorure de nickel dans l'alcool en présence de potasse alcoolique, ou encore, mais moins vite, par action du même réactif sur une suspension d'hydroxyde de nickel dans l'alcool à — 50°. Ce composé vert a les propriétés oxydantes du peroxyde noir de Bellucci et Clavari et de plus dégage abondamment de l'eau oxygénée par addition d'acide sulfurique étendu. Les auteurs lui ont attribué en conséquence la formule développée $Ni\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$, réservant celle $N\begin{smallmatrix}O\\\|\\O\end{smallmatrix}$ au composé noir de Bellucci.

Ce dernier résultat a été contredit par Tanatar (10) pour qui le

produit vert de Pellini et Meneghini n'est pas de l'oxyde de nickel tétravalent mais une combinaison moléculaire d'hydroxyde bivalent et d'eau oxygénée. Mais l'étude de Tubandt et Riedel (11) n'a pas confirmé l'opinion de Tanatar, ces auteurs, sans d'ailleurs conclure formellement, pensant qu'il peut effectivement exister deux peroxydes isomères  et .

En définitive, quelles que soient les réserves faites quant à l'existence de deux isomères, celle d'un bioxyde NiO_2 semblait bien établie vers 1920. Les travaux ultérieurs sont venus encore une fois remettre tout en question.

En effet, les recherches de Moser et Maximovitch (12) et celles de Le Blanc et Sachse (13) (14) (15) n'ont pas confirmé les conclusions de Vaubel. D'après les premiers, le produit de la calcination de l'azotate ne contient qu'une faible proportion d'un oxyde supérieur. Les seconds ont d'abord admis que cette proportion peut atteindre dans les meilleures conditions 10 o/o du produit calciné ; mais par la suite, ils ont affirmé aussi (15) après comparaison des spectres de rayons X de corps obtenus par voie sèche et par voie humide que cet oxyde n'est pas de l'oxyde tétravalent.

Presque en même temps, Clark, Astbury et Wick (16) étudiant le même produit, le considèrent comme du sesquioxyde Ni_2O_3 et lui attribuent la formule d'un nickelite NiO_2, NiO. Cette opinion est partagée par Gallo (17) qui a étudié la décomposition de ce sesquioxyde, décomposition commençant, d'après lui, à 95°.

Au total, on voit que la nature du produit de la calcination modérée du nitrate ou du chlorate de nickel reste encore à éclaircir.

Il en est de même des peroxydes préparés par voie humide. Howell (18), étudiant l'oxydation par l'hypochlorite de sodium ou le chlorure de chaux de l'hydroxyde de nickel précipité par la soude ou la chaux, obtient des produits instables se décomposant dès la température ordinaire. Des courbes obtenues pour la décomposition isotherme de ces précipités, Howell déduit qu'il se forme simultanément NiO_2 et Ni_2O_3 peut-être par l'intermédiaire du composé NiO_2, 3NiO et que ces deux peroxydes se décomposent ensuite sans que Ni_2O_3 constitue un stade de la décomposition de NiO_2.

Par la suite Huttig et Peters (19) étudient les précipités obtenus en versant goutte à goutte une solution de nitrate de nickel dans une solution fortement basique d'hypobromite de sodium à 0°. Ils obtiennent des précipités répondant à la formule d'un sesquioxyde hydraté dont la décomposition isobare indiquerait l'existence du monohydrate Ni_2O_3, H_2O ; à 138° sous une pression de 10 mm. de mercure ce monohydrate est décomposé en oxyde bivalent NiO, oxygène et

eau. Ces mêmes auteurs ont obtenu un spectrogramme X de poudre de leur sesquioxyde, spectrogramme qui dépend d'ailleurs des conditions de la précipitation.

Plus récemment encore, François et Delwaulle (20) (21) utilisent pour préparer leur peroxyde l'action d'un persulfate alcalin sur de l'hydroxyde de nickel précipité par l'alcali correspondant. Ils concluent à l'existence du sesquioxyde Ni_2O_3 qui se forme toujours quantitativement et est ensuite plus ou moins oxydé par un excès du réactif. Le peroxyde ainsi préparé et abandonné en suspension dans l'eau pure se transforme à température ordinaire en oxyde salin Ni_3O_4 stable jusqu'à 40° environ. C'est la première fois qu'il est fait mention dans la littérature d'un tel oxyde obtenu par voie humide. Au-dessus de 40° cet oxyde se décomposerait lui-même en hydroxyde ordinaire $Ni(OH)_2$.

Les conclusions de François et Delwaulle ont été confirmées par les résultats de Krepelka et Blabodil (22) qui, reprenant les procédés indiqués par Bellucci et Pellini pour la préparation de NiO_2, ne peuvent retrouver la quantité d'oxygène théorique correspondant au bioxyde.

Dede et H. Zieriacks (23) préparent un peroxyde en ajoutant de la soude 5 N à une solution de nitrate ou de perchlorate de nickel contenant un excès de persulfate de potassium et maintenue à l'ébullition pendant 10 minutes. Le précipité formé est analysé à l'iodure de potassium. Les résultats de leur travail conduisent les auteurs à admettre que le sesquioxyde Ni_2O_3 se forme dans la réaction. Mais, contrairement aux résultats de François et Delwaulle, la composition de ce peroxyde ne serait pas modifiée par une ébullition d'une durée supérieure à 10 minutes et le bioxyde NiO_2 n'existerait pas. Les taux d'oxygène plus élevés que celui correspondant au sesquioxyde proviendraient de la dissociation du persulfate et d'une fixation d oxygène sur le précipité.

Enfin, Pesin, Andrieva, Moreno et Schmanzar (24), étudiant l'oxydation de $Ni(OH)_2$ par un hypochlorite alcalin, obtiennent des peroxydes dans lesquels le rapport O/Ni peut dépasser 1,5 sans atteindre jamais 2. Mais ils ne peuvent préciser s'il s'agit de composés définis.

Signalons encore que l'étude de ces différents produits aux rayons X n'a donné que des résultats discordants. Clark, Astbury et Wick, travaillant sur un oxyde précipité ne trouvent que les raies caractéristiques de l'oxyde ordinaire NiO (16). Ils en concluent que le peroxyde est amorphe. Par contre Le Blanc et Sachse (14) ont obtenu avec des produits analogues des spectrogrammes contenant des raies très fines n'appartenant pas à l'oxyde bivalent. Plus récemment, Bennet, Clairns et Ott (25), avec le produit résultant de l'oxydation par le chlore de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ en liqueur alcaline ont

obtenu des spectrogrammes révélant la structure exacte de l'oxyde NiO (cube à faces centrées, $a = 4{,}14$ Å) lorsque le produit a été desséché à 285° et une structure différente quoique cubique ($a = 4{,}64$ Å) lorsque le produit n'a pas été chauffé au-dessus de 110°. Les auteurs ne signalent pas les modifications chimiques qui se produisent entre ces deux températures.

Les peroxydes préparés par Huttig et Peters (19) donnent également un spectrogramme. Mais ces spectres dépendent largement des conditions de la préparation et ne peuvent être attribués à tel ou tel peroxyde particulier.

D'ailleurs Krepelka et Blabodil (22) puis François et Delwaulle (21) ne trouvent qu'un spectre composé de raies extrêmement floues et Bhatnagar et Bal (26), étudiant la susceptibilité magnétique concurremment aux diagrammes X de poudres, ne peuvent caractériser que l'oxyde ordinaire NiO.

En résumé, si l'existence du sesquioxyde Ni_2O_3 *a paru se confirmer au cours de ces dernières années, la formation du bioxyde* NiO_2 *et celle de l'oxyde salin* Ni_3O_4 *par voie humide restent douteuses.*

Une incertitude presque aussi grande règne sur la préparation par voie sèche et les propriétés de l'oxyde salin Ni_3O_4. Baubigny (27), en faisant passer pendant quelques heures de l'oxygène humide sur du chlorure de nickel chauffé à 440°, a obtenu un produit gris, cristallin, de composition correspondant à la formule Ni_3O_4. Mais Le Blanc et Sachse (13) n'ont pas réussi à le préparer de la même façon.

D'autre part, d'après Richards et Rogers (28) l'oxyde NiO fixe très facilement de l'oxygène par adsorption, fixation qui serait accompagnée, d'après Le Blanc et Sachse (13), d'une modification chimique de NiO. Pour Wohler et Balz (29) il y aurait formation de l'oxyde salin Ni_3O_4 à 350°, oxyde qui retourne à la formule NiO à 450°, même en présence d'oxygène. Ce dernier résultat est d'ailleurs contredit par les travaux de Foote et Smith (30) qui ne signalent pas d'altération de l'oxyde NiO chauffé dans l'oxygène entre 200° et 450°.

Enfin Dudley (31) a obtenu des cristaux noirs, correspondant à la formule d'un bihydrate Ni_3O_4, $2H_2O$, en chauffant au rouge pendant 4 à 5 heures du nickel réduit très divisé avec un peroxyde alcalin. Bellucci et Rubegni (32) ont obtenu par la méthode ci-dessus des cristaux semblables à ceux de Dudley.

Le but essentiel de mon travail est l'étude des peroxydes du nickel préparés par voie humide. Certains produits, préparés par voie sèche, ne sont mentionnés que parce que la méthode d'investigation utilisée s'appliquait directement à leur cas.

Devant les divergences profondes constatées sur la composition même du précipité obtenu par les différentes méthodes que nous

venons de signaler, il m'est apparu que la seule solution consistait à reprendre successivement ces méthodes mais toutes dans des conditions identiques, de température et de concentration notamment, et à faire varier progressivement la quantité du réactif oxydant mis en œuvre. En outre, si les peroxydes du nickel sont très mal connus, les composés correspondants du cobalt et surtout du manganèse le sont beaucoup mieux. Pour permettre d'utiles comparaisons, j'ai recommencé pour ces deux derniers métaux la même étude systématique que pour le nickel.

J'ai constamment utilisé comme matière première du sulfate de nickel, soit le réactif pur Prolabo exempt de cobalt, soit plus souvent du sulfate de nickel préparé par moi-même à partir de divers alliages, notamment des pièces de monnaie et des résistances en ferro nickel. Cette préparation, rendue nécessaire par la pénurie actuelle de sels de nickel, m'a conduit à mettre au point un procédé de récupération de ces sels purs parfaitement exempts de cobalt, à partir d'un alliage quelconque, même ne contenant que de petites quantités du métal (moins de 10 o/o). L'absence du cobalt est indispensable dans ces recherches car l'hydroxyde de cobalt est susceptible de se peroxyder aux dépens du peroxyde de nickel, ce qui fausse évidemment les résultats. Au cours de cette étude, je me suis intéressé à la séparation zinc-nickel, séparation particulièrement délicate, pour laquelle j'ai repris tous les procédés décrits dans la littérature depuis un siècle et en ai essayé, mais sans succès, un certain nombre de nouveaux. Cette méthode de préparation qui ne constitue qu'une mise au point de procédés analytiques connus, est brièvement résumée en appendice.

J'exposerai d'abord les résultats de l'étude systématique de l'oxydation de l'hydroxyde nickeleux par les différents oxydants : persulfates, hypochlorites, hypobromites et hypoiodites alcalins, eau oxygénée, ozone. Une étude particulière a été consacrée à l'action d'un hypochlorite ou hypobromite sur le nickelocyanure de potassium ; réaction qui n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucun travail. L'oxydation des hydroxydes cobalteux et manganeux dans les mêmes conditions est étudiée ensuite et comparée à celle de l'hydroxyde nickeleux.

Les résultats de l'analyse chimique sont confirmés et complétés par une étude électrochimique de l'oxydation anodique en solution alcaline des mêmes hydroxydes ainsi que de l'hydroxyde ferreux.

Une deuxième méthode physique : la méthode calorimétrique simplifiée de Mondain-Monval, a été également utilisée. Elle s'applique parfaitement dans le cas particulier qui nous intéresse, et donne encore des résultats concordant avec les précédents.

Enfin, j'ai réuni dans un dernier chapitre un certain nombre de résultats relatifs aux spectres de rayons X des produits que j'ai pu caractériser.

CHAPITRE II

ÉTUDE ANALYTIQUE DES PEROXYDES DE NICKEL PRÉCIPITÉS PAR VOIE HUMIDE

Dès le début de mes recherches, j'ai été frappé par le fait suivant : la plupart des auteurs qui ont préparé leur peroxyde par action d'un oxydant sur de l'hydroxyde de nickel déjà précipité obtiennent un peroxyde très instable (François et Delwaulle (21) ; Bellucci et Clavari (7)) qui, pour les premiers, revient en quelques jours à l'état d'oxyde salin Ni_3O_4 à température ordinaire. Ceux au contraire, qui précipitent le peroxyde par addition simultanée de l'alcali et de l'oxydant à une solution d'un sel de nickel, obtiennent un oxyde déjà plus stable : celui de Howell (18) préparé à froid reste plusieurs mois sans que le taux d'oxygène actif descende au-dessous de 0,3. Celui de Carnot (3), précipité à l'ébullition, correspond exactement à la formule Ni_2O_3. Enfin, si on précipite l'hydroxyde nickeleux au sein de la liqueur oxydante, soit par addition du sel de nickel à une solution basique de l'oxydant (Huttig et Peters (19)), soit par addition de soude à un mélange de sel de nickel et d'oxydant (Dede et H. Zieriacks (23)), on obtient un oxyde stable ou, du moins, ne se décomposant que lentement, même à l'ébullition, et répondant à la formule Ni_2O_3.

J'ai pensé que les différences de stabilité constatées pouvaient provenir de ces différents modes opératoires et j'ai disposé mes expériences pour vérifier cette hypothèse.

A. — Action d'un persulfate alcalin sur l'hydroxyde nickeleux

Cette réaction a déjà fait l'objet d'une étude de François et Del waulle (21) puis de Dede et H. Zieriacks (23), qui ont les uns et les autres conclu à la formation du sesquioxyde Ni_2O_3, instable et revenant à l'état d'oxyde salin pour les premiers, stable même à l'ébullition pour les seconds. Afin de rechercher la raison de cette divergence, j'ai opéré de la manière suivante :

a) Dans une série de flaçons identiques numérotés 0, 2, 4, ..., 80, on ajoute dans l'ordre indiqué :

10 cm³ d'une solution de sulfate de nickel contenant environ 3,6 g. de métal par litre.

1 cm³ de solution de soude 8 N, c'est-à-dire un gros excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire pour précipiter tout le nickel à l'état d'hydroxyde $Ni(OH)_2$.

Un volume de 0, 2, 4, 6, etc., jusqu'à 80 cm³ d'une solution de persulfate de sodium contenant 0,34 o/o de $S_2O_8Na_2$, concentration déterminée par des essais préalables, de façon que les phénomènes intéressants se produisent dans le domaine des teneurs en oxydant ainsi réalisées.

C'est la technique même utilisée par François et Delwaulle.

b) Dans les flacons numérotés 1, 3, 5, etc., 79, on ajoute 10 cm³ de la même solution de sulfate de nickel à 3,6 g. de nickel par litre.

Un volume de 1, 3, 5, etc., jusqu'à 79 cm³ de la même solution de persulfate de sodium à 0,34 o/o.

1 cm³ de solution de soude 8 N.

C'est la technique de Dede et H. Zieriacks.

J'ai préalablement vérifié que le persulfate de potassium et la potasse donnent les mêmes résultats que le persulfate de sodium et la soude.

Une fois la précipitation du peroxyde achevée, les flacons sont abandonnés pendant un mois à température ordinaire. Au bout de ce temps le peroxyde est analysé. Cette analyse est beaucoup simplifiée par le fait que l'excès de persulfate alcalin non utilisé pour la peroxydation du nickel est décomposé catalytiquement et que l'on a, par conséquent, pas à en tenir compte. Quelle que soit, en effet, la quantité de persulfate mise en œuvre, la réaction très sensible d'oxydation du iodure de potassium en présence d'empois d'amidon ne permet d'en retrouver aucune trace dans la liqueur baignant le précipité.

Comme nous le verrons ci-dessous, ce fait est absolument général, tous les oxydants susceptibles de transformer l'hydroxyde nickeleux en peroxyde étant décomposés catalytiquement par ce dernier. Il en est d'ailleurs de même d'un certain nombre d'autres apparemment sans action sur $Ni(OH)_2$. L'étude électrochimique de ces réactions (voir chap. IV, p. 573, *b*) nous montrera que ce phénomène est dû à la formation d'une petite quantité de peroxyde et nous permettra par conséquent d'en indiquer un mécanisme valable dans tous les cas.

Quel que soit, d'ailleurs, ce mécanisme, il en résulte qu'il suffit, pour connaître la composition du précipité, de doser le pouvoir oxydant total du contenu du flacon. On évite ainsi filtration et lavages qui accélèrent notablement la décomposition des peroxydes. Le dosage s'effectue très simplement en versant le contenu de chaque flacon dans 10 cm³ d'une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux N/10. Par mesure de précaution, au cas où il resterait quelque trace de persulfate adsorbé par le précipité, on ajoute à ces 10 cm³ 1 cm³ d'acide

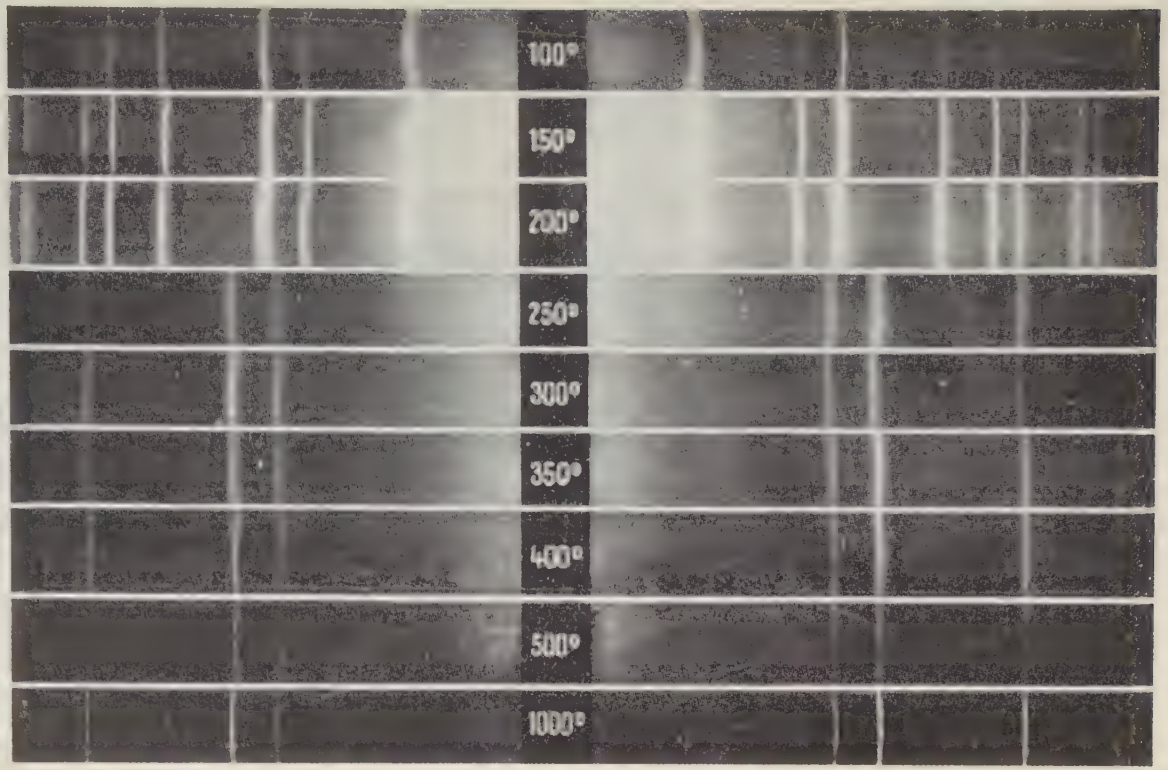


Fig. 21. — Transformation par chauffage de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ en oxyde NiO.

Annales de Chimie
12e série, t. 2 (Septembre-Octobre 1947).

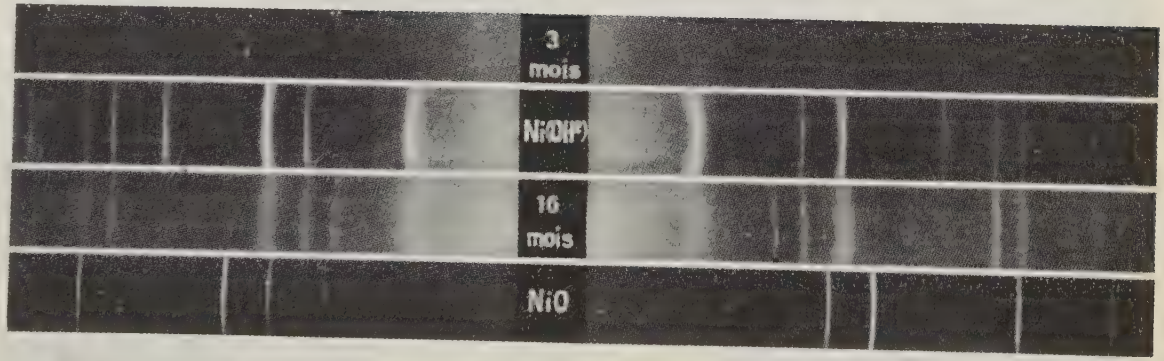


Fig 22. — Spectre de Ni_3O_4 maintenu en suspension aqueuse 3 et 16 mois.

chlorhydrique ordinaire qui neutralise la soude des flacons ; en milieu constamment acide, le persulfate est sans action sur l'anhydride arsénieux. Sous l'action du réducteur acide, le peroxyde de nickel repasse rapidement en solution à l'état de chlorure bivalent. L'excès de réducteur est alors dosé par une solution d'hypochlorite de sodium (environ 1/4 N), en présence de bromure de potassium comme indicateur. La fin de la réaction, annoncée par l'apparition de la couleur jaune du brome, est fort nette, à condition que la teneur en nickel soit suffisamment faible pour ne pas masquer le virage.

Les courbes de la figure 1 donnent le résultat des dosages. On a porté en abscisses le nombre d'atomes d'oxygène actif par atome de

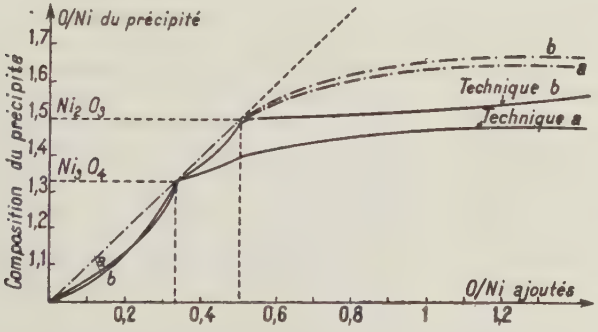


Fig. 1. — Oxydation de $Ni(OH)_2$ par un persulfate alcalin.

nickel, ajoutés sous forme de persulfate ; en ordonnées, la composition du précipité donnée par le rapport O/Ni du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes de nickel.

Les courbes obtenues dans les mêmes conditions par François et Delwaulle, mais en attendant quelques heures seulement entre la précipitation et le dosage du peroxyde, sont portées sur la figure 1, en traits interrompus.

Ces courbes s'interprètent de la façon suivante :

a) L'oxydation dans les deux techniques utilisées est quantitative jusqu'à ce que la composition du précipité atteigne celle du sesquioxyde Ni_2O_3, *ce qui ne peut s'expliquer que par la formation quantitative de ce sesquioxyde.*

b) Pour des quantités d'oxydant supérieures à 0,5 atome d'oxygène par atome de nickel, le précipité contient plus d'oxygène que ne l'exige la formule Ni_2O_3 (le rapport O/Ni pouvant atteindre 1,7). Mais rien

ne permet de savoir si cela provient de la formation d'un composé plus oxygéné que Ni_2O_3, par exemple NiO_2, comme le croient Howell et Francois et Delwaulle, ou, au contraire, de l'adsorption d'oxygène par le sesquioxyde (Dede et Zieriacks).

c) *Les sesquioxydes préparés par les méthodes a) et b) se distinguent par leur stabilité différente.* Tandis que le sesquioxyde *a*) de François et Delwaulle est instable et que le rapport O/Ni correspondant s'abaisse jusqu'à 1.4 au bout d'un mois, le peroxyde *b*) redescend à la composition Ni_2O_3 et s'y fixe, au moins pour des quantités d'oxydant légèrement supérieures à la quantité théorique.

L'hypothèse émise au début de ce chapitre se trouve ainsi vérifiée. Le sesquioxyde Ni_2O_3 est effectivement stable en suspension dans la solution d'où il a précipité, à condition d'avoir été préparé par addition de soude à une solution oxydante d'un sel de nickel ou, ce qui revient au même, d'un sel de nickel à une solution alcaline de persulfate. Nous verrons ci-dessous (p. 557, 2°) la restriction à apporter à cette affirmation. La différence de stabilité entre les deux produits obtenus est d'ailleurs visiblement liée à une différence dans la grosseur des grains des précipités, beaucoup plus gros et difficiles à dissoudre dans la solution arsénieuse pour le sesquioxyde instable *a*) que pour le sesquioxyde *b*). Ce fait, que nous retrouverons quel que soit l'oxydant utilisé, nous permettra de présenter, à la fin de ce chapitre (p. 546, 3°), une hypothèse vraisemblable expliquant les divergences d'opinion entre les auteurs qui se sont occupés de la question.

d) Pour des quantités d'oxydant inférieures à la quantité correspondant au sesquioxyde Ni_2O_3, l'oxydation est, comme nous l'avons dit, quantitative. Mais, au bout d'un mois, à température ordinaire, la composition du peroxyde a néanmoins varié. Il y a une baisse de la teneur en oxygène, importante pour l'oxyde *a*), faible pour l'oxyde *b*). Cette baisse est rigoureusement nulle pour une teneur en oxygène correspondant à $O/Ni = 1{,}33$, c'est-à-dire à un oxyde salin Ni_3O_4. Pour des quantités encore inférieures d'oxydant, il y a de nouveau décomposition et les premiers flacons reviennent même exactement à l'état d'hydroxyde bivalent $Ni(OH)_2$.

Ces derniers résultats ne peuvent s'expliquer que par l'existence du composé Ni_3O_4. Rappelons, à ce sujet, que Howell suppose la formation, au cours de l'oxydation par l'hypochlorite, d'un oxyde intermédiaire, auquel il attribue la formule NiO_2, 3NiO, formule obtenue par une extrapolation assez hardie. D'après les expériences décrites ci-dessus, ce composé intermédiaire existe bien, mais il s'agit de Ni_3O_4 ou, si l'on veut, NiO_2, 2NiO, qui est stable en suspension à température ordinaire. Ce n'est pas, d'ailleurs, à proprement parler, un stade intermédiaire de l'oxydation; l'étude calorimétrique

de la réaction en montrant l'analogie entre le cas du nickel et celui du manganèse, nous conduira plutôt à le considérer comme un corps résultant de la combinaison du bioxyde NiO_2 à l'excès de protoxyde si la quantité d'oxydant ajoutée est insuffisante. L'écriture NiO_2, 2NiO est ainsi justifiée.

Notons, pour terminer, la très grosse influence de la nature du vase ou séjourne le peroxyde, d'où la nécessité d'opérer dans des flacons identiques. Dans le cas contraire, les différences de composition des précipités peuvent atteindre 10 o/o. Ce fait est évidemment lié à un pouvoir de décomposition catalytique plus ou moins grand dû à la rugosité des parois.

B. — Action d'un hypochlorite alcalin sur l'hydroxyde nickeleux

C'est le procédé d'oxydation qu'ont employé Carnot (3) puis Howell (18). Dans le but de comparer les deux techniques déjà signalées : action de l'oxydant sur l'hydroxyde précipité ou précipitation de l'hydroxyde au sein de la liqueur oxydante, j'ai opéré de la façon suivante :

a) Dans des flacons numérotés 0, 2, 4, ..., 80, on ajoute dans l'ordre :

10 cm^3 de solution de sulfate de nickel à 3,6 g. par litre,
1 cm^3 de lessive de soude 9 N,
de 0 à 80 cm^3 d'une solution d'hypochlorite de sodium 1/20 N,

b) Dans les flacons numérotés 1, 3, 5, ..., 79, on ajoute :
1 cm^3 de lessive de soude 9 N,
de 1 à 79 cm^3 de la solution d'hypochlorite 1/20 N,
10 cm^3 de la solution nickeleuse.

La technique *a*) est celle de Carnot et de Howell.

La technique *b*) a été employée par Huttig et Peters (19) pour l'hypobromite, et conduit, d'après eux, à un peroxyde stable.

Les flacons, une fois remplis, sont abandonnés à l'air pendant un mois, puis le contenu en est analysé. Comme nous l'avons dit plus haut, l'excès d'hypochlorite a été décomposé catalytiquement par le peroxyde de nickel et le résultat de l'analyse donne directement la composition du précipité. J'ai utilisé ici une solution N/10 d'anhydride arsénieux contenant 20 g. de bicarbonate de potassium au litre. L'excès d'anhydride arsénieux est encore dosé par une solution 1/4 N d'hypochlorite de sodium et la fin de la réaction indiquée par une touche au papier iodo-amidonné (apparition de la couleur bleue de l'iode).

Les courbes obtenues, construites avec les mêmes coordonnées, sont absolument identiques à celles de la figure 1. Elles permettent de conclure, encore une fois, que :

a) *Le sesquioxyde se forme quantitativement dans les deux cas.*

b) *Le sesquioxyde préparé suivant la technique* a) *est instable et revient à l'état d'oxyde salin* Ni_3O_4.

c) *Préparé, au contraire suivant la méthode* b), *il est pratiquement stable à température ordinaire.*

La différence déjà signalée quant à la grosseur des grains se retrouve encore ici : le sesquioxyde instable est visiblement formé de grains beaucoup plus gros que le sesquioxyde stable.

J'ai enfin constaté comme précédemment une influence notable de la nature des parois sur la stabilité du peroxyde.

C. — Action d'un hypobromite alcalin sur l'hydroxyde nickeleux

C'est le procédé de Bellucci et Clavari (7) et de Huttig et Peters (19). Les premiers, faisant agir l'oxydant à 0° sur l'hydroxyde précipité, obtiendraient un bioxyde NiO_2 instable ; les seconds précipitant à 0° également l'hydroxyde au sein de la solution d'hypobromite, auraient préparé un sesquioxyde Ni_2O_3 stable.

J'ai opéré comme précédemment :

a) Dans les flacons numérotés 0, 2, 4, ..., etc., 80, on verse, dans l'ordre :

10 cm³ de solution nickeleuse à 3,6 g. de Ni par litre,

1 cm³ de solution de soude 9 N,

de 0 à 80 cm³ d'une solution d'hypobromite de sodium 1/20 N, obtenue en dissolvant 13 cm³ de brome pur dans un litre de solution de soude 1/2N et en étendant 10 fois.

b) Dans les flacons numérotés 1, 3, 5, ..., etc., 79, on verse, dans l'ordre :

1 cm³ de solution de soude 9 N,

de 0 à 79 cm³ de la même solution d'hypobromite,

10 cm³ de solution nickeleuse.

Le contenu des flacons est abandonné un mois à la température ordinaire, puis analysé par la méthode décrite au paragraphe précédent.

Il y a, là encore, décomposition catalytique complète de l'excès d'hypobromite, et les courbes qui traduisent les résultats de l'analyse sont identiques à celles de la figure 1. Les conclusions sont donc les mêmes : elles confirment l'existence du sesquioxyde Ni_2O_3 stable moyennant certaines conditions de préparation (technique *b*)).

D. — Action de l'hypoiodite de sodium sur l'hydroxyde de nickel

En traitant à froid une solution de sulfate de cobalt par l'iode en présence d'un excès de potasse (le poids d'iode étant 5 fois celui du métal de la solution) Huttner (33) puis Metzl (34) ont préparé un hydroxyde dont presque tout le cobalt est à l'état tétravalent.

Dans l'espoir d'un résultat analogue pour le nickel, j'ai traité l'hydroxyde de nickel, précipité par un excès de soude ou de potasse, par de l'iode en excès ou, directement, par un hypoiodite. Mais, contrairement à ce qui se passe pour le cobalt, l'hydroxyde nickeleux ne noircit pas et l'analyse chimique ne peut mettre en évidence la formation d'un peroxyde. L'hypoiodite subit pourtant une décomposition catalytique dont nous verrons ci-dessous (chap. IV, p. 573, *b*) le mécanisme.

E. — Action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde nickeleux

La plupart des auteurs qui ont étudié cette réaction admettent que l'eau oxygénée subit au contact de l'hydroxyde de nickel une décomposition catalytique, sans que ce dernier passe à un état d'oxydation supérieur. Seuls, semble-t-il, Pellini et Meneghini (9) signalent la formation à froid d'un composé vert gris très oxydant qui serait, d'après eux, un bioxyde NiO_2, mais, d'après Tanatar (10), un composé d'addition d'hydroxyde divalent et d'eau oxygénée.

La même technique que précédemment a d'abord été suivie. Une première série de flacons contenant 10 cm^3 de solution nickeleuse à 5 g. de métal par litre est additionnée de 0 à 40 cm^3 d'eau oxygénée à 6 volumes (ce qui représente jusqu'à 25 fois la quantité théorique d'oxygène correspondant à NiO_2) puis de soude qui précipite l'hydroxyde nickeleux. On opère de même dans une deuxième série de flacons avec de l'eau oxygénée à 30 volumes (qui fournit jusqu'à 80 fois la même quantité théorique d'oxygène). Un abondant dégagement d'oxygène se produit. En même temps, surtout dans les flacons où a été utilisée l'eau oxygénée à 30 volumes, l'hydroxyde nickeleux précipité prend une teinte vert grisâtre qui persiste quelques heures mais disparaît rapidement par agitation. C'est ce changement de coloration que Pellini et Meneghini attribuent à la formation d'un bioxyde NiO_2 différent du bioxyde noir de Bellucci et Clavari.

Les flacons sont ensuite abandonnés à l'air à température ordinaire jusqu'à ce que la liqueur baignant le précipité ne donne plus la

réaction de l'eau oxygénée, ce qui demande quelques jours. Le contenu des flacons est alors analysé par la méthode déjà utilisée.

On constate que, même pour des quantités d'eau oxygénée ajoutée correspondant à un rapport O/Ni = 80, ce rapport dans le précipité ne dépasse pas 1,06. On a pratiquement affaire à de l'hydroxyde nickeleux $Ni(OH)_2$. La méthode employée ne fournit donc aucune indication sur l'existence d'un composé défini résultant de l'action de l'eau oxygénée sur cet hydroxyde.

J'ai pensé que cet insuccès pouvait provenir de la trop grande instabilité, à température ordinaire, des produits de la réaction. J'ai alors opéré de la façon suivante :

Les réactifs sont d'abord amenés et maintenus quelques heures à la température de 0°, puis sont mélangés dans un bécher réfrigéré de manière à éviter tout échauffement. Le précipité ainsi formé est filtré puis lavé, le filtre et la liqueur de lavage étant eux-mêmes maintenus à 0°. Il est alors dissous dans un excès de solution acide d'iodure de potassium et l'iode ainsi libéré est dosé par une solution N/10 de thiosulfate de sodium. L'expérience est répétée plusieurs fois, d'abord en solution aqueuse puis alcoolique, en faisant varier la durée du contact entre l'hydroxyde nickeleux et l'eau oxygénée. Voici les résultats obtenus :

Alors que Pellini et Meneghini ont trouvé, en solution alcoolique, un rapport O/Ni pouvant atteindre 1,98, ce même rapport, dans les produits que j'ai obtenus ne dépasse pas 1,33. Il est en outre très sensiblement le même en solution aqueuse ou alcoolique comme le montre le tableau ci-dessous.

Durée du contact entre H_2O_2 et $Ni(OH)_2$. . .	25 min.	45 min.	1 h.	1 h. 30	4 h.	48 h.
Solution aqueuse. . .	1,32	1,19	1,26			1,21
Solution alcoolique . .		1,22	1,25	1,29	1,31	1,20

Malgré leur peu de régularité, ces chiffres permettent la conclusion suivante :

L'action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde nickeleux conduit effectivement à un composé contenant de l'oxygène act f Sans base expérimentale suffisante (leurs chiffres variant entre 1,07 et 1,98) Pellini et Meneghini lui ont attribué la formule d'un bi-oxyde NiO_2.

En réalité, ce corps, s'il existe, est trop instable, même à 0°, pour pouvoir être caractérisé par la seule analyse chimique. Quant à la couleur vert gris que prend le précipité et qu'on serait tenté d'attribuer à ce composé, elle a une autre origine (formation d'un peu de Ni_3O_4). Une étude électrochimique (chap. IV, p. 573, *b*) nous l'indiquera ainsi que le mécanisme de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par l'hydroxyde nickeleux.

Remarques. — I. — *Action de l'eau oxygénée sur le sesquioxyde de nickel.* — Une solution d'eau oxygénée ajoutée à une suspension neutre ou alcaline du sesquioxyde de nickel noir que nous avons pu caractériser dans les paragraphes précédents provoque sa décomposition immédiate en étant elle-même décomposée. C'est là une réaction tout à fait semblable à celle de l'eau oxygénée sur le permanganate de potassium. Elle a même été proposée par Syssoyef (35) pour un dosage gazométrique de nickel. Pellini et Meneghini qui l'ont étudiée ensuite y voient à tort la transformation du peroxyde noir en leur bioxyde gris vert. Nous reviendrons sur cette question ci-dessous (p. 558, 4°).

II. — Un certain nombre de peroxydes et de persels qui réagissent sur l'eau pour donner de l'eau oxygénée (bioxyde de sodium et de baryum, perborate de sodium) se comportent évidemment comme celle-ci vis-à-vis de l'hydroxyde nickeleux.

F. — Action d'un hypochlorite ou d'un hypobromite alcalin sur le nickelocyanure de potassium

On utilise depuis Liebig (36), pour séparer le nickel du cobalt, l'action d'un hypochlorite ou hypobromite sur une solution alcaline de nikelo- ou de cobaltocyanure de potassium. Le peroxyde noir de nickel qui précipite ainsi est mal défini et n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucun travail. Je me suis proposé de l'étudier et d'étendre, si possible, à ce corps les résultats obtenus pour des peroxydes préparés différemment.

Mécanisme de la réaction. — Des essais préalables montrent que la réaction de précipitation du nickel est lente, d'autant plus lente que la concentration en métal est plus faible. Il faut parfois attendre plusieurs heures pour que la précipitation soit complète. On pourrait supposer, par analogie avec ce qui se passe pour le cobalt, que le nickelocyanure $Ni(CN)_4K_2$ passe transitoirement à l'état de nickelicyanure $Ni(CN)_6K_3$ qui, étant instable, se décompose immédiatement en précipitant un peroxyde. En réalité, le phénomène est différent. Le nickelicyanure ne se forme pas, du moins à température ordinaire; quelle que soit la quantité d'hypochlorite ajoutée, c'est d'abord

l'hydroxyde vert $Ni(OH)_2$ qui précipite. Cela s'explique par le fait qu'en milieu alcalin, la solution de nickelocyanure est le siège d'un équilibre :

$$(1) \qquad Ni(CN)_4K_2 + 2KOH \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 4CNK.$$

Cet équilibre est constamment détruit par l'addition d'hypochlorite qui oxyde très énergiquement le cyanure de potassium à l'état de cyanate :

$$(2) \qquad CNK + ClONa \rightarrow ClNa + CNOK + 90 \text{ cal.}$$

L'hydroxyde nickeleux, au fur et à mesure de sa précipitation, est alors oxydé par l'excès d'hypochlorite. Si ce dernier est en quantité

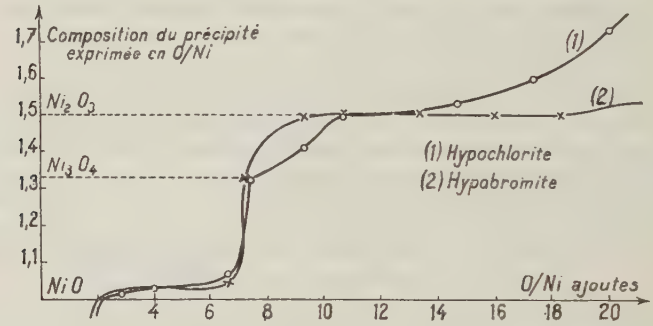


Fig. 2. — Oxydation du nickelocyanure de potassium par un hypochlorite ou hypobromite alcalin.

insuffisante, une partie du nickel reste en solution. Au total, on voit que la réaction de Liebig se ramène à l'oxydation directe de l'hydroxyde nickeleux par un hypochlorite si l'oxydant est en assez grande quantité. Mais ici la précipitation se fait très lentement au sein de l'oxydant. Nous allons voir la conséquence de ce fait.

Expériences. — J'ai opéré comme précédemment dans une série de flacons où l'on ajoute :

10 cm^3 d'une solution de nickelocyanure de potassium à 3,5 g. de nickel par litre environ,

4 cm^3 de solution de potasse 3 N,

de 0 à 85 cm^3 d'une solution d'hypochlorite de sodium 1/2 N.

La précipitation terminée, les flacons sont abandonnés pendant

15 à 30 jours à la température du laboratoire qui, dans mes diverses expériences, a varié de 0° à 20° environ. Leur contenu est ensuite analysé par la méthode décrite au paragraphe B, p. 537.

Les mêmes opérations sont répétées en remplaçant la solution d'hypochlorite par une solution d'hypobromite de concentration identique.

J'ai toujours observé le phénomène suivant :

Le précipité noir de peroxyde de nickel qui se forme d'abord dans tous les flacons (plus rapidement avec l'hypobromite qu'avec l'hypochlorite) se décompose en redonnant l'hydroxyde ordinaire $Ni(OH)_2$, vert clair, tant que la quantité d'oxydant ajoutée est inférieure à une certaine valeur; à partir de cette limite, au contraire, le précipité formé reste noir aussi longtemps que l'on prolonge l'expérience.

Nous retrouvons le même résultat sur les courbes de la figure 2 donnant, pour l'hypochlorite et l'hypobromite, la composition du précipité en fonction de la quantité d'oxygène actif ajoutée. Elles sont relatives à une température de 7°. Celles relatives à d'autres températures sont d'ailleurs semblables; mais les réactions étant plus lentes à froid, les courbes correspondantes présentent des points anguleux moins nets. La discontinuité observée sur le précipité se traduit sur ces courbes par une discontinuité brusque de 0,33 atome d'oxygène par atome de nickel.

Ici l'oxydation est loin d'être quantitative jusqu'au stade Ni_2O_3. Pour obtenir ce degré d'oxydation dans le précipité, il est nécessaire d'ajouter environ 20 fois la quantité théorique d hypochlorite. Ce fait est certainement dû à la lenteur de l'oxydation qui permet une décomposition catalytique plus complète de l'oxydant.

Les courbes de la figure 2 s'interprètent de la façon suivante :

a) Tant que la quantité d'oxydant reste inférieure à environ 6,5 molécules par atome de nickel, le peroxyde précipité retourne à l'état divalent. Il est vraisemblable que, par suite de la décomposition catalytique de l'hypochlorite, une partie du nickel n'a pas été peroxydée, hypothèse suggérée d'ailleurs par l'aspect même du précipité dès sa formation ; avant la discontinuité, en effet, il est gélatineux et d'un noir verdâtre indiquant la présence d'hydroxyde ordinaire $Ni(OH)_2$); après elle, au contraire, il est d'un noir franc et d'une structure assez finement granuleuse pour former une pellicule à la surface du flacon et colorer en violet la liqueur surnageante. On est ainsi conduit à admettre que la décomposition du peroxyde de nickel, quel qu'il soit, est accélérée par la présence d'oxyde divalent même en faible quantité. Notons ici que la forme des courbes de la figure 1, dont la concavité est tournée vers le haut pour O/Ni inférieur à 0,33, suggère également un phénomène identique.

b) Pour la quantité d'oxydant limite correspondant à la disconti-

nuité, le premier peroxyde stable qui prend naissance est l'oxyde Ni_3O_4(O/Ni = 1,33). Par analogie, avec les composés du fer et du manganèse, il est naturel de considérer ce corps comme un oxyde salin, résultant de la combinaison d'oxyde divalent NiO et d'un peroxyde qui peut être soit le sesquioxyde Ni_2O_3 que j'ai mis en évidence (p. 535) (Cf. le fer), soit un bioxyde encore hypothétique NiO_2 (Cf. le manganèse). L'étude calorimétrique de la réaction (chap. VI) nous fera préférer la seconde hypothèse.

c) Pour des quantités d'oxydant supérieures, l'oxyde salin Ni_3O_4 est de plus en plus mélangé de sesquioxyde Ni_2O_3 qui se forme seul à partir de O/Ni ajoutés = 10. On remarquera que si l'oxydation est loin d'être quantitative, le rapport des quantités d'oxydant nécessaires pour obtenir Ni_2O_3 et Ni_3O_4 est précisément 3/2, c'est-à-dire exactement le rapport des teneurs en oxygène actif de ces deux peroxydes.

d) On assiste ensuite, pour le sesquioxyde, au même phénomène que précédemment pour le protoxyde : le peroxyde qui précipite d'abord contient davantage d'oxygène que ne l'exige la formule Ni_2O_3 mais il se décompose rapidement en revenant à l'état trivalent tant que la quantité d'oxydant n'est pas trop grande. Ce fait, extrêmement net avec l'hypobromite surtout, fournit une méthode de preparation du sesquioxyde. De même que l'oxyde salin, ce sesquioxyde qui ne s'est pas sensiblement décomposé au bout d'un mois apparaît comme stable à température ordinaire, en suspension dans la liqueur d'où il a précipité, bien que celle-ci ne contienne plus d'oxydant.

e) Pour des quantités d'oxydant encore plus grandes, le rapport O/Ni du précipité s'élève au-dessus de 1,5. Il croît d'abord lentement jusqu'à 1,6, puis, beaucoup plus rapidement, jusqu'aux environs de 2 et même au delà (2,2). Nous rejoignons ainsi les résultats de Bellucci et Clavari (7), mais l'absence de points anguleux ou de discontinuités nettes sur la courbe nous empêche de savoir s'il s'agit d'un bioxyde défini NiO_2 ou simplement d'une adsorption d'oxydant ou d'oxygène par le sesquioxyde précipité.

Remarque. — *Action de l'eau oxygénée ou d'un persulfate alcalin sur le nickelocyanure de potassium.*

A froid l'eau oxygénée, quelle que soit sa concentration, n'agit pas sur le nickelocyanure de potassium en solution alcaline. A l'ébullition, on observe seulement une lente précipitation d'hydroxyde nickeleux, l'équilibre (1) p. 542 étant déplacé vers la droite par suite de l'oxydation du cyanure de potassium en cyanate.

Il en est de même avec la solution d'un persulfate alcalin. Par contre, si on ajoute un peu de persulfate solide à une solution alcaline de nickelocyanure de potassium, on aperçoit, au moment de l'ébullition commençante, le précipité noir de peroxyde de nickel se former autour des cristaux de persulfate et se propager rapidement

dans tout le liquide, même si on arrête l'ébullition. Il y a, là encore, déplacement de l'équilibre (1) par suite de la forte concentration en oxydant de la solution au voisinage des grains de persulfate solide. Puis, à la différence du cas précédent, l'hydroxyde nickeleux ainsi précipité est oxydé à l'état de sesquioxyde comme nous l'avons vu ci-dessus (paragraphe A, p. 533).

G. — Action de l'ozone sur l'hydroxyde nickeleux

Peu de travaux concernent l'action de l'ozone sur les composés du nickel. Riesenfeld et Haase (37), faisant agir l'oxygène ozonisé sur du sulfure de nickel, obtiennent de l'acide sulfurique et un peroxyde qui serait du bioxyde NiO_2. Jannach et Gottschalk (38), par action du même réactif sur l'hydroxyde de nickel ou de cobalt, préparent le peroxyde correspondant ; mais ils ne précisent pas lequel.

J'ai fait barboter, pendant plusieurs heures, un courant d'oxygène ozonisé à 5 o/o d'ozone environ dans une suspension fortement alcaline d'hydroxyde de nickel (potasse ou soude de 1 à 5 N). Le débit gazeux était de l'ordre de 15 litres à l'heure.

L'action est certaine mais très lente, sauf au niveau supérieur du liquide. Au contact de l'atmosphère, en effet, on voit se déposer rapidement une couronne noire de peroxyde. Au sein de la suspension au contraire le noircissement est très lent et je n'ai pu obtenir de produits d'un noir franc comme le sesquioxyde ou l'oxyde salin, même en prolongeant l'expérience. L'hydroxyde reste verdâtre et gélatineux et, abandonné à lui-même, il revient en quelques jours à l'état d'hydroxyde nickeleux ordinaire vert clair, résultat conforme à l'hypothèse que nous avons émise ci-dessus (p. 543, *a*). Dans ces conditions il est bien évident que l'analyse chimique est impuissante à caractériser un corps qui se forme en quantité aussi faible. Nous verrons ci-dessous que l'étude électrochimique (chap. IV, p. 573, *b*) le permet au contraire facilement.

Notons, enfin, que l'oxygène ozonisé, agissant sur une solution alcaline de nickelocyanure de potassium, en précipite lentement l'hydroxyde nickeleux (Cf. H_2O_2) qui subit ensuite un commencement de peroxydation comme ci-dessus.

Conclusion sur les peroxydes de nickel préparés par voie humide

Les expériences décrites ci-dessus montrent que :

1° *Le sesquioxyde de nickel se forme toujours exactement, quel que soit l'oxydant utilisé, à condition que la quantité de ce dernier soit suffisante.*

2° *Ce sesquioxyde est pratiquement stable, à température ordinaire, dans la liqueur d'où il a précipité, à condition d'avoir été préparé par addition d'un sel de nickel à une solution alcaline de l'oxydant.*

3° *Dans les autres cas ce sesquioxyde est instable et retourne à l'état d'oxyde salin* Ni_3O_4. Cette accélération de la décomposition doit être attribuée à la présence au centre des grains de peroxyde d'une trace d'hydroxyde ordinaire qui a échappé à l'oxydation et sert de germe de décomposition, germe qui n'existe pas quand l'oxyde est précipité au sein même de la solution oxydante.

4° *L'oxyde salin prend directement naissance quand la proportion d'oxydant est convenable.* C'est là un fait à rapprocher de la préparation d'oxyde salin de manganèse par précipitation d'un sel manganeux par une base en présence d'une quantité calculée d'oxydant. *Cet oxyde salin* Ni_3O_4 *est toujours stable quel que soit le mode de préparation utilisé.* Il résulte de la combinaison d'oxyde ordinaire et d'un peroxyde à fonction acide, dès la formation de ce dernier. Cette combinaison sera confirmée ci-dessous (chap. IV) par l'étude de la réduction électrolytique du sesquioxyde. On pourrait supposer, d'après les résultats exposés plus haut, que c'est le sesquioxyde Ni_2O_3 qui joue le rôle de peroxyde acide comme dans le cas du fer. En réalité l'étude calorimétrique de l'oxydation nous montrera que c'est plutôt le bioxyde NiO_2, Ni_2O_3 n'étant lui-même qu'un oxyde salin NiO_2, NiO.

5° *Si la quantité d'oxydant est insuffisante pour arriver au stade d'oxydation correspondant à cet oxyde salin, la décomposition du peroxyde se fait avec retour à l'hydroxyde divalent* $Ni(OH)_2$, ce retour n'étant d'ailleurs rapide que pour le peroxyde préparé par la méthode de Liebig.

CHAPITRE III

ÉTUDE ANALYTIQUE DES PEROXYDES DE COBALT ET DE MANGANÈSE PRÉCIPITÉS PAR VOIE HUMIDE

Les peroxydes obtenus par action d'un des oxydants déjà utilisés sur les hydroxydes cobalteux et manganeux sont beaucoup mieux connus que les composés correspondants du nickel. On sait que le manganèse passe à l'état de bioxyde MnO_2 susceptible de réagir sur un

excès d'oxyde divalent MnO, pour donner le sesquioxyde Mn_2O_3. Si on ne connaît pas le mécanisme de la réaction pour le cobalt, on a néanmoins pu caractériser de façon certaine le sesquioxyde Co_2O_3 et le bioxyde CoO_2. On connaît également les oxydes salins Co_3O_4 et Mn_3O_4.

Pour cette raison et afin de permettre d'intéressantes comparaisons, il m'a paru nécessaire de reprendre, pour ces deux métaux dans des conditions identiques, les expériences décrites au chapitre précédent. Une telle étude systématique de l'oxydation n'a d'ailleurs jamais été faite pour l'hydroxyde cobalteux.

A. — Oxydation de l'hydroxyde cobalteux

La technique plusieurs fois décrite a encore été utilisée. Dans une série de flacons, on prépare le peroxyde avec des quantités régulièrement croissantes d'oxydant, soit en versant ce dernier sur l'hydroxyde précipité (technique *a*), soit par addition d'une solution cobalteuse à une solution alcaline de l'oxydant (technique *b*). Le peroxyde ainsi préparé est abandonné un mois, puis analysé comme il a été expliqué plus haut (p. 534).

Les courbes des figures 3 et 4 donnent la composition finale du précipité obtenu suivant les deux techniques, respectivement avec un persulfate, un hypochlorite ou un hypobromite alcalin (fig. 3) et de l'eau oxygénée (fig. 4).

L'interprétation en est immédiate :

1° *Abandonné à l'air libre en suspension alcaline, l'hydroxyde cobalteux s'oxyde et son oxydation se poursuit rapidement jusqu'au stade d'oxyde salin* Co_3O_4(O/Co = 1,33) stade qu'elle peut même dépasser. Récemment Peter Firemant (39) a confirmé ce fait et préparé l'oxyde salin Co_3O_4 en faisant passer à l'ébullition un courant d'air dans une suspension alcaline d'hydroxyde cobalteux. Cette propriété différencie le cobalt du nickel. Il résulte de cette oxydation par l'oxygène atmosphérique que, pour des quantités d'oxydant inférieures à la valeur telle que O/Co ajouté = 0,5, le peroxyde précipité contient plus d'oxygène actif que l'on en a ajouté. Ce dernier résultat est conforme aux analyses de Howell (40).

2° *Avec un persulfate, un hypochlorite ou un hypobromite alcalin, l'oxydation conduit quantitativement au sesquioxyde* Co_2O_3(O/Co = 1,5) *à condition de verser le sel de cobalt dans la solution alcaline de l'oxydant* (*courbes b*).

3° Si on opère dans l'ordre inverse (courbes *a*), on n'obtient le sesquioxyde qu'en utilisant un plus ou moins grand excès d'oxydant et de toutes façons, les produits ainsi préparés contiennent moins

d'oxygène et ne dépassent pas le stade d'oxydation correspondant à Co_2O_3. Ils sont d'ailleurs formés de grains visiblement plus gros et beaucoup plus difficiles à dissoudre dans la solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux qui sert à les analyser. Une différence analogue bien que plus nette a été constatée dans le cas du nickel ; il faut encore l'attribuer à la difficulté qu'il y a à oxyder jusqu'au centre les grains d'hydroxyde cobalteux déjà précipité. *Toutefois à la différence du sesquioxyde de nickel, le sesquioxyde de cobalt est stable (même à l'ébullition) qu'il ait été préparé par l'une ou l'autre des techniques étudiées.*

4° Pour des quantités d'oxydant plus grandes, la teneur en oxygène actif s'élève au-dessus de O/Co = 1,5 dans le peroxyde préparé sui-

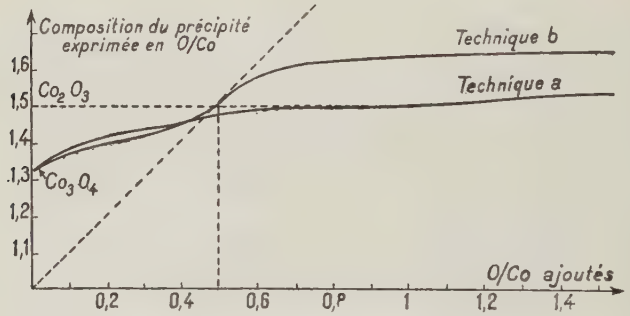


Fig. 3. — Oxydation de l'hydroxyde cobalteux par un persulfate, hypochlorite ou hyprobromite alcalin.

vant la technique *b*, sans toutefois dépasser la valeur 1,65. On sait que cela est dû à la persistance d'un peu de bioxyde CoO_2, Howell (38).

5° Avec l'eau oxygénée, les courbes de la figure 4 font apparaître un résultat différent qui semble avoir échappé aux auteurs antérieurs. En effet, ceux-ci, utilisant toujours un gros excès d'oxydant (jusqu'à 50 fois la quantité théorique), croient obtenir exactement le sesquioxyde Co_2O_3. *En réalité j'ai constamment observé que, contrairement à ce qui a lieu avec les oxydants précédemment cités, le produit obtenu par action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde cobalteux présente un déficit en oxygène par rapport à la formule* Co_2O_3. Ce déficit est faible, d'autant plus que la quantité d'oxydant est plus grande mais reste notable. On a donc affaire à un mélange de sesquioxyde et d'un oxyde inférieur, oxyde salin vraisemblablement. Cette action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde cobalteux présente une analogie frappante avec l'action sur l'hydroxyde nickeleux ; dans les deux

cas, en effet, on ne transforme que partiellement l'hydroxyde divalent en sesquioxyde (presque pas dans le cas du nickel). Nous reviendrons sur cette question dans la conclusion de ce chapitre après avoir étudié le cas du manganèse.

6° Dans tous les flacons, quel que soit l'excès d'oxydant utilisé, la décomposition catalytique de ce dernier est totale comme dans le cas du nickel au bout de quelques jours.

Remarques. — I. — De même que pour le nickel, les peroxydes alcalins et les persels donnant de l'eau oxygénée en solution (perborates) se comportent comme celle-ci vis-à-vis de l'hydroxyde cobalteux.

II. — Le periodate de sodium qui est sans action apparente sur l'hydroxyde nickeleux se comporte ici d'une façon particulière. En

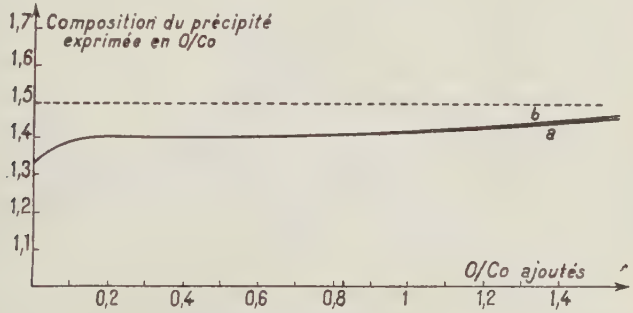


Fig. 4. — Oxydation de l'hydroxyde cobalteux par l'eau oxygénée.

solution basique, il précipite partiellement du sesquioxyde Co_2O_3 brun noir et la liqueur surnageante se colore en vert intense, teinte qu'il faut sans doute attribuer à la formation d'un iodate ou d'un periodate de cobalt, corps depuis longtemps signalés dans la littérature et qu'on obtient précisément par mélange d'une solution cobalteuse et d'une solution d'iodate ou de periodate alcalin (41). M'intéressant seulement aux peroxydes, je n'ai pas cherché à approfondir l'étude de cette réaction.

III. — Le permanganate de potassium qui est, lui aussi, sans action visible sur l'hydroxyde nickeleux, transforme complètement, en solution alcaline, l'hydroxyde cobalteux en un peroxyde brun noir. Si l'analogie conduit à penser qu'il s'agit encore de sesquioxyde, cette formule n'a pu recevoir la confirmation de l'analyse chimique. En effet, comme dans toutes ses réductions en milieu alcalin, le permanganate passe à l'état de bioxyde MnO_2 qui précipite en même temps

que le peroxyde de cobalt. Quand on veut ensuite analyser le précipité par dosage de l'oxygène actif à l'anhydride arsénieux, il est impossible de distinguer celui qui provient du bioxyde de manganèse de celui qui appartient réellement au peroxyde de cobalt. Nous verrons ci-dessous (p. 577, *c*) que l'étude électrochimique de cette réaction permet, au contraire, facilement d'en caractériser les produits.

IV. — *Oxydation de* $Co(OH)_2$ *par un hypoiodite alcalin.* — Nous avons dit plus haut (p. 539, D) que Huttner puis Metzl (33)(34) auraient obtenu ainsi un peroxyde de composition très voisine de celle du bioxyde CoO_2. Pour le vérifier, j'ai fait une étude particulière de cette réaction, en utilisant la technique déjà plusieurs fois décrite :

a) Dans des flacons numérotés 0, 2, 4, ..., 50, on verse 10 cm³ de solution cobalteuse à 4,6 *g*. par litre,

2 cm³ de solution de KOH 8 N,

0, 2, 4, ..., 50 cm³ de solution d'iode N/10.

b) Dans les flacons 1, 3, ..., 49, on verse :

10 cm³ de la même solution cobalteuse,

1, 3, ..., 49 cm³ de solution d'iode N/10,

2 cm³ de potasse 8 N.

Les flacons sont abandonnés à l'air pendant quelques jours, puis analysés. Une difficulté se présente ici que l'on ne rencontre pas avec l'hypochlorite et l'hypobromite. On sait, en effet, que l'hypoiodite se transforme très rapidement en iodate par la réaction :

$$3IONa \rightarrow IO_3Na + 2INa.$$

On ne peut donc, comme précédemment, doser le pouvoir oxydant du contenu du flacon par addition d'un excès de solution arsénieuse et titrage en retour puisque, dans les conditions de pH où nous opérons, le iodate oxyde l'anhydride arsénieux. J'ai pallié cette difficulté par plusieurs procédés qui ont tous donné des résultats concordants :

1° Au voisinage de *p*H 9, c'est-à-dire en milieu tampon de bicarbonate de sodium, l'oxydation de l'anhydride arsénieux par un iodate est si lente qu'elle n'a pratiquement pas lieu. Dans un tel milieu, l'analyse donne donc directement la composition du peroxyde. Remarquons seulement que, par suite de la présence d'iodures en solution, le dosage de l'excès d'anhydride arsénieux ne peut être fait par l'hypochlorite qui libérerait immédiatement de l'iode masquant ainsi la fin de la réaction. On utilise une solution d'iode N/10.

2° Le peroxyde précipité est filtré, lavé puis dissous dans un excès de solution arsénieuse et peut ainsi être analysé comme précédemment. Le filtrat est recueilli dans un excès de solution acide d'iodure de potassium et l'iode libéré par l'iodate est dosé avec une

solution titrée d'hyposulfite. On connaît ainsi séparément la composition du précipité et la proportion d'hypoiodite transformé en iodate, en fonction de la quantité d'oxydant ajoutée.

3° Enfin, on peut doser par l'anhydride arsénieux en milieu acide le pouvoir oxydant total (peroxyde + iodate) du contenu des flacons. Connaissant, d'après la méthode 2°, la quantité d'iodate, on en déduit par simple soustraction, la composition du peroxyde avant filtration.

On constate alors que la proportion d'iodate formé est beaucoup plus faible quand on ajoute la potasse à la solution iodée de sel

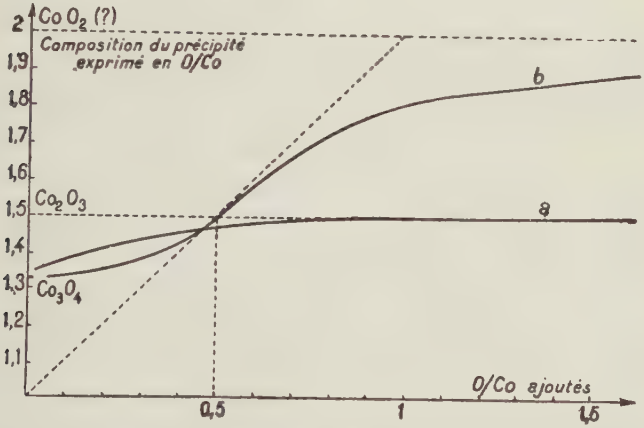


Fig. 5. — Oxydation de l'hydroxyde cobalteux par un hypoiodite alcalin.

cobalteux qu'en versant l'iode sur l'hydroxyde ce qui est naturel. Elle présente en outre un faible maximum au moment de la formation du sesquioxyde Co_2O_3.

Les courbes de la figure 5 donnent d'autre part la composition du précipité après filtration pour les deux techniques *a*) et *b*) étudiées. Elles présentent une analogie parfaite avec celles de la figure 3 et montrent que, *avec un hypoiodite comme avec un hypochlorite ou hypobromite, on obtient d'abord quantitativement le sesquioxyde* Co_2O_3. On ne dépasse pas cette composition en utilisant la technique *a*). Par contre, avec la technique *b*) on peut obtenir un peroxyde plus oxygéné et même voisin du bioxyde CoO_2. En outre, l'emploi de la troisième méthode d'analyse décrite ci-dessus montre que la filtration fait perdre au précipité quelque peu de son oxygène actif et que le rapport O/Co peut atteindre 1,95. On retrouve donc ainsi

les résultats de Metzl mais on voit en même temps qu'il n'y a aucune différence fondamentale entre l'action sur l'hydroxyde cobalteux d'un hypoiodite et celle d'un hypochlorite ou d'un hypobromite alcalin.

B. — Oxydation de l'hydroxyde manganeux

L'oxydation de l'hydroxyde manganeux par les hypochlorites hypobromites et persulfates alcalins ainsi que par l'eau oxygénée a été étudiée par la même méthode.

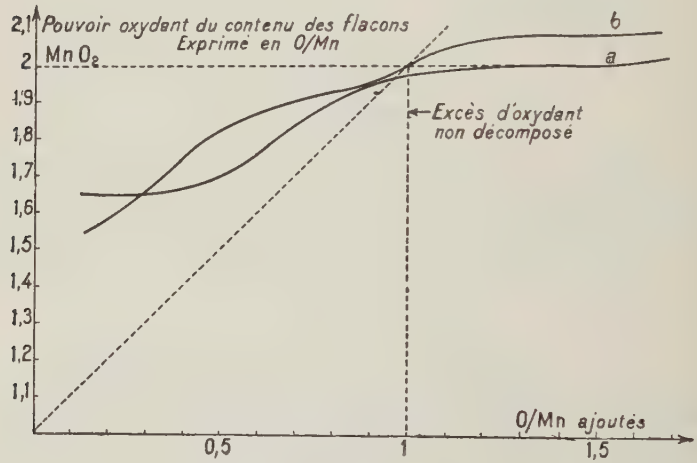


Fig. 6. — Oxydation de $Mn(OH)_2$ par un persulfate alcalin.

Les courbes des figures 6 et 7 donnent la composition du peroxyde obtenu respectivement avec un persulfate (fig. 6), et un hypochlorite, hypobromite ou hypoiodite alcalin (fig. 7). Elles font apparaître immédiatement les analogies et les différences entre le cas de l'hydroxyde manganeux et celui des hydroxydes cobalteux et nickeleux.

1° *L'hydroxyde manganeux abandonné à l'air en suspension alcaline s'oxyde facilement.* Tandis que $Ni(OH)_2$ reste inaltéré et que $Co(OH)_2$ se transforme en oxyde salin Co_3O_4, $Mn(OH)_2$ dépasse ce stade d'oxydation. On sait d'ailleurs depuis Gorgeu (42) (43) qu'on obtient facilement ainsi le sesquioxyde Mn_2O_3 et même d'après

Engler et Weisberg (44), le bioxyde MnO_2, tandis que Feitknecht et Marti (45) étudiant l'oxydation de $Mn(OH)_2$ par un courant d'air et identifiant les produits formés par leur spectre de rayons X, constatent la formation successive de Mn_3O_4 hydraté puis anhydre (hydrohaussmanite et haussmanite), puis de Mn_2O_3 hydraté ou MnOOH, sans jamais arriver jusqu'au bioxyde MnO_2. Les analyses que j'ai faites sont en accord avec les résultats de ces derniers, puisque, dans plusieurs cas, le rapport O/Mn du précipité dépasse, sans addition d'oxydant la valeur 1,5, correspondant au sesquioxyde, mais n'arrive pas à la valeur 2.

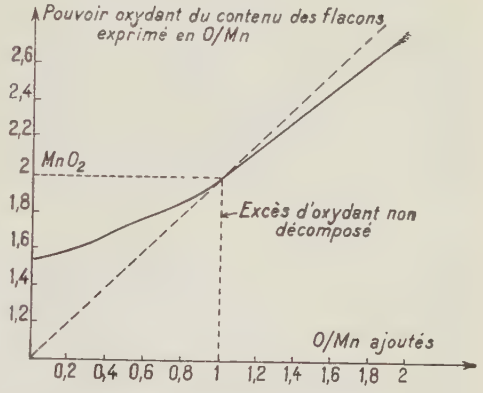


Fig. 7. — Oxydation de $Mn(OH)_2$ par un hypochlorite ou un hypobromite alcalin.

2° Comme pour l'oxyde cobalteux, il résulte de cette oxydation par l'air que les peroxydes préparés avec une faible quantité d'oxydant contiennent davantage d'oxygène actif qu'on n'en a ajouté à l'hydroxyde manganeux.

3° Dans aucun des cas étudiés la formation du sesquioxyde Mn_2O_3 ou de l'oxyde salin Mn_3O_4 ne se traduit par une singularité quelconque des courbes. Mais on sait par ailleurs que ces composés se forment comme dans le cas du nickel et du cobalt quand on précipite une solution manganeuse par une base en présence de la quantité théorique d'oxydant, à condition d'opérer à l'abri de l'air.

4° *On obtient exactement et quantitativement le bioxyde* MnO_2 *avec un hypochlorite, un hypobromite ou un persulfate alcalin à condition de verser le sel de manganèse dans la quantité théorique de l'oxydant en solution alcaline.* Si on opère dans l'ordre inverse, la différence est beaucoup plus faible qu'avec le nickel et le cobalt. On observe pourtant le même phénomène : à quantités égales d'oxydant, on obtient un produit un peu moins oxygéné, à grains visiblement plus gros et plus difficile à dissoudre dans une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux. Le déficit en oxygène ne dépasse pas d'ailleurs 3 o/o par rapport à la quantité théorique correspondant au bioxyde MnO_2. Ce déficit, connu depuis longtemps a d'abord été attribué à la formation de manganites de manganèse $n MnO, MnO_2$.

En réalité Geloso (46) a montré qu'on pouvait obtenir une variation continue des degrés d'oxydation des pseudo-bioxydes avec les circonstances de leur formation et a attribué ce résultat à l'adsorption d'hydroxyde manganeux sur le bioxyde plus ou moins gélatineux et même colloïdal.

Mes expériences confirment parfaitement cette hypothèse. En effet si on ajoute le sel manganeux à une solution alcaline de l'oxydant, l'hydroxyde qui précipite se trouve en contact avec un gros excès de ce dernier. Il est immédiatement et totalement oxydé. Si on opère dans l'ordre inverse, c'est au contraire le bioxyde MnO_2 formé par l'addition des premières gouttes d'oxydant qui se trouve en présence d'un gros excès d'hydroxyde manganeux non encore oxydé et peut en adsorber une petite quantité, expliquant ainsi le déficit en oxygène observé. Nous avons d'ailleurs émis une hypothèse analogue pour le cobalt et le nickel.

5° *Quand la quantité d'oxydant ajoutée est telle que le rapport* O/Mn *dépasse* 1, *le rapport* O/Mn *du contenu des flacons dépasse* 2, ce qui peut provenir de deux phénomènes : ou bien il n'y a pas eu décomposition catalytique complète de l'oxydant dont une certaine proportion reste dans le flacon, ou bien le manganèse est passé à un degré d'oxydation supérieur à celui du bioxyde MnO_2. En réalité les faits justifient la première hypothèse. Avec un hypochlorite ou hypobromite alcalin (fig. 7) la décomposition catalytique est faible même au bout d'un mois. Avec un persulfate fig. 6) la décomposition est pratiquement totale par la technique *a*), incomplète par la technique *b*) ; mais dans tous les cas il est possible de déceler, en solution, l'existence de l'excès d'oxydant. Signalons ici que Chirnoaga (47), étudiant la décomposition des hypochlorites alcalins par différents peroxydes métalliques, constate comme moi la faible activité du bioxyde de manganèse, activité qui se réduit vraisemblablement à la simple action physique habituelle des corps pulvérulents.

6° *Là encore l'eau oxygénée se comporte différemment des autres oxydants.* Elle ne fournit, en effet, qu'un peroxyde moins oxygéné que MnO_2, même avec un notable excès d'oxydant. C'est ce qu'ont déjà constaté Feitknecht et Marti (45). Il y a là une analogie avec ce qui se passe pour le cobalt, le bioxyde de manganèse jouant le rôle du sesquioxyde de cobalt, mais cette analogie n'est qu'apparente. Nous reviendrons sur cette réaction dans la conclusion générale des chapitres II et III (p. 559, 5°).

C. — Conclusion générale des chapitres II et III : Action des oxydants sur les hydroxydes nickeleux, cobalteux et manganeux

Dans les deux chapitres précédents, j'ai étudié par des méthodes purement analytiques, et dans des conditions identiques pour les trois métaux, l'action de tous les oxydants intéressants sur les hydroxydes nickeleux, cobalteux et manganeux, maintenus en suspension alcaline. Je n'ai pas opéré à *p*H constant, mais à quantité de base constante pour une quantité donnée de métal. Par suite du volume variable d'oxydant utilisé, le *p*H varie donc en restant dans tous les cas, compris entre 13 et 14.

Les valeurs connues, au moins approximativement, des potentiels d'oxydo-réduction expliquent les différents résultats obtenus. Voici d'abord les potentiels normaux à *p*H 14 des systèmes oxydants utilisés :

1° Oxygène de l'air dissous dans l'eau.

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O \qquad E_0 = + 0{,}40 \text{ volt}$$

Système très oxydant, mais réagissant lentement comme dans tous les cas où des corps non ionisés (ici O_2) interviennent.

2° Persulfate alcalin.

$$S_2O_8^{--} + 2e \rightarrow 2SO_4^{--} \qquad E_0 = + 0{,}60 \text{ volt environ}$$

3° Hypochlorite, hypobromite et hypoiodite alcalin.

$$ClO^- + 2H^+ + e \rightleftarrows Cl^- + H_2O \qquad E_0 = + 0{,}70 \text{ volt}$$
$$BrO^- + 2H^+ + e \rightleftarrows Br^- + H_2O \qquad E_0 = + 0{,}65 \text{ volt}$$
$$IO^- + 2H^+ + e \rightleftarrows I^- + H_2O \qquad E_0 = + 0{,}65 \text{ volt à } p\text{H } 8{,}5$$

D'ailleurs l'anion IO^- est instable en milieu de *p*H 14 et se transforme en IO_3^-.

4° Iodate et periodate alcalin.

$$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightarrow I^0 + 3H_2O \qquad E_0 = + 0{,}10 \text{ volt}$$
$$IO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftarrows IO_3^- + H_2O \qquad E_0 = + 0{,}70 \text{ volt environ}$$

5° Eau oxygénée.

L'eau oxygénée peut agir de deux façons différentes :

Comme oxydant suivant :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O \qquad E_0 = +1{,}00 \text{ volt}$$

Comme réducteur suivant :

$$H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+ \qquad E_0 = 0{,}00 \text{ volt}$$

Nous allons voir que ces deux réactions ont lieu simultanément dans les cas qui nous occupent.

6° Permanganate de potassium.

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E_0 = +0{,}60 \text{ volt environ}$$

7° Ozone.

$$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows O_2 + H_2O \qquad E_0 = +0{,}70 \text{ volt}$$

D'autre part les potentiels d'oxydo-réduction normaux à pH 14 correspondant aux équilibres entre les différents peroxydes des trois métaux étudiés ont été mesurés par plusieurs auteurs. De très importantes divergences séparent les valeurs numériques obtenues, divergences qui s'expliquent certainement, au moins en partie, par le fait que les peroxydes considérés étaient souvent mal définis chimiquement. J'ai moi-même repris ces mesures par une méthode nouvelle qui sera décrite ci-dessous (chap. IV et V) et les résultats que j'ai obtenus, confirmant certains résultats antérieurs, permettent de dresser le tableau suivant des différentes réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir les peroxydes de nickel, cobalt et manganèse.

1° Nickel.

$$2NiO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ni_2O_3 + H_2O \qquad E_0 = +0{,}60 \text{ volt}$$
$$3Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ni_3O_4 + H_2O \qquad E_0 = +0{,}50 \text{ volt}$$
$$Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 3NiO + H_2O \qquad E_0 = 0{,}00 \text{ volt}$$

Rappelons ici que le bioxyde NiO_2 n'a pu être caractérisé par l'analyse chimique par suite de son instabilité.

2° Cobalt.

$$2CoO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Co_2O_3 + H_2O \qquad E_0 = +0{,}60 \text{ volt}$$
$$3Co_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Co_3O_4 + H_2O \qquad E_0 = +0{,}20 \text{ volt}$$
$$Co_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 3CoO + H_2O \qquad E_0 = +0{,}00 \text{ volt}$$

3° Manganèse.

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{--} \qquad E_0 = +0{,}60 \text{ volt}$$
$$MnO_4^{--} + 4H^+ + 2e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E_0 = +0{,}30 \text{ volt}$$
$$2MnO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Mn_2O_3 + H_2O \qquad E_0 = -0.10 \text{ volt}$$
$$3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Mn_3O_4 + H_2O \qquad E_0 = -0{,}30 \text{ volt}$$
$$Mn_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 3MnO + H_2O \qquad E_0 = -0{,}50 \text{ volt}$$

Les chiffres donnés ci-dessus ont tous été arrondis au 1/10 de volt près ; l'état actuel de nos connaissances sur ces peroxydes ne permet certainement pas de faire mieux. Tels qu'ils sont, néanmoins, ils permettent de prévoir la plupart des réactions d'oxydation que nous venons de passer en revue et d'étudier systématiquement dans les chapitres II et III.

On sait, en effet, que pour qu'un système puisse en oxyder un autre, il faut que son potentiel soit plus élevé. La réaction n'est d'ailleurs quantitative que si la différence des deux potentiels atteint une certaine valeur. Le calcul montre par exemple que cette différence doit, dans les cas les plus défavorables, être supérieure à 0,36 volt pour que la réaction soit totale à 10^{-3} près. Mais ces conditions, nécessaires pour que la réaction soit possible, ne sont pas suffisantes : il faut en outre que la vitesse de cette réaction ne soit pas pratiquement nulle. S'il en est ainsi d'ailleurs, on peut espérer trouver un catalyseur qui augmente cette vitesse. Nous en verrons deux exemples ci-dessous (oxydation de l'eau par un hypochlorite alcalin. Oxydation de $Mn(OH)_2$ en MnO_4^- par un persulfate).

La simple considération des potentiels donnés ci-dessus permet donc de dresser la liste suivante des réactions théoriquement possibles :

1° Oxydation totale ou partielle de $Ni(OH)_2$ en Ni_2O_3 et même en NiO_2 par les persulfates, hypochlorites, hypobromites, periodates et permanganates alcalins ainsi que par l'ozone. C'est bien ce que nous avons constaté pour les trois premiers oxydants cités. La réaction est par contre très lente avec les periodates, permanganates et l'ozone et ne peut être mise en évidence par l'analyse chimique mais le sera par l'étude électrochimique (p. 570, C).

2° Oxydation de l'eau par le bioxyde NiO_2 et le sesquioxyde Ni_2O_3. La première de ces réactions est très rapide tandis que la deuxième est très lente en l'absence de traces de protoxyde. Dans ce dernier cas le sesquioxyde est pratiquement stable en suspension aqueuse mais il ne l'est pas en toute rigueur. C'est la restriction annoncée p. 536. La décomposition catalytique des oxydants en présence d'hydroxyde nickeleux s'explique alors par passage de ce dernier, même

en très petite quantité, à l'état de peroxyde qui oxyde l'eau en revenant à un degré d'oxydation inférieur et le cycle continue, suivant le mécanisme classique de toutes les réactions de catalyse, rapide s'il a lieu entre NiO_2 et Ni_2O_3 (cas des hypochlorites, hypobromites et persulfates), lent si c'est entre $Ni(OH)_2$ et Ni_2O_3 (cas des periodates et permanganates).

3° Mêmes réactions d'oxydation pour l'hydroxyde cobalteux qui passe à l'état de sesquioxyde et, au moins partiellement, de bioxyde par action des oxydants cités plus haut. La décomposition catalytique de ces oxydants par l'hydroxyde cobalteux s'explique comme pour l'hydroxyde nickeleux, par passage de $Co(OH)_2$ à l'état de CoO_2 et retour à Co_2O_3, les potentiels des deux bioxydes étant très voisins. Signalons toutefois ici deux différences importantes entre les deux métaux.

a) D'après les potentiels donnés, l'hydroxyde nickeleux et l'hydroxyde cobalteux doivent s'oxyder à l'air respectivement à l'état de Ni_3O_4 et de Co_2O_3. La réaction a bien lieu pour le cobalt, elle est même rapide jusqu'au stade Co_3O_4. Elle est par contre si lente pour le nickel que l'étude électrochimique elle-même ne peut la mettre en évidence. On sait toutefois depuis longtemps (48) que l'hydroxyde nickeleux, abandonné à l'air en suspension alcaline, possède au bout d'un certain temps la propriété de libérer une très petite quantité d'iode de l'iodure de potassium ce qui doit être lié à la formation d'un peu d'oxyde salin.

b) Le sesquioxyde Co_2O_3, à la différence de Ni_2O_3, ne peut oxyder l'eau ; il est donc stable quel que soit son mode de préparation tandis que CoO_2 comme NiO_2 est instable.

4° L'action de l'eau oxygénée sur $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ mérite une mention spéciale. Nous avons dit et nous le vérifierons chap. IV et V. que, à la différence des autres oxydants cités, elle ne conduit qu'à un mélange d'hydroxyde ordinaire et de sesquioxyde pour le cobalt ou d'oxyde salin pour le nickel. Cela s'explique parfaitement : en effet, d'après les potentiels cités plus haut l'eau oxygénée doit se comporter comme oxydant vis-à-vis des oxydes divalents et comme réducteur vis-à-vis des sesquioxydes et *a fortiori* des bioxydes des deux métaux, peut être même vis-à-vis de l'oxyde salin de nickel. Les deux réactions avec NiO et Ni_2O_3 s'écrivent par exemple :

$$2NiO + H_2O_2 \rightarrow Ni_2O_3 + H_2O$$

et :

$$Ni_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2NiO + H_2O + O_2.$$

On conçoit que, dans ces conditions, on arrive à un état d'équilibre contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite.

5° Le manganèse se distingue notablement du nickel et du cobalt en ce qui concerne les potentiels d'oxydo-réduction de ses oxydes. Ces potentiels indiquent la possibilité théorique de l'oxydation de $Mn(OH)_2$ en permanganate ou au moins en manganate par les persulfates, hypochlorites, hypobromites et periodates alcalins, et l'oxydation directe en bioxyde MnO_2 par l'oxygène de l'air. En réalité, on s'arrête au stade bioxyde qui ne peut oxyder l'eau ; il n'y a donc pas catalyse de la décomposition des hypochlorites notamment. Cette divergence entre la théorie et l'expérience s'explique encore ici par la lenteur des réactions. On sait en effet qu'en présence d'un sel d'argent comme catalyseur l'oxydation se poursuit effectivement jusqu'au permanganate. C'est le principe de la méthode de dosage volumétrique du manganèse de Procter Smith (49)

Quant à l'eau oxygénée, elle doit, agissant comme oxydant, transformer $Mn(OH)_2$ en permanganate puis être oxydée par ce dernier qui revient à l'état de bioxyde. C'est à cause de la rapidité de ces réactions que l'on n'atteint pas effectivement ce degré d'oxydation, car elles ne mettent en jeu qu'une partie du manganèse. Au contraire de ce qui a lieu pour le cobalt et *a fortiori* le nickel, il est théoriquement possible de transformer quantitativement $Mn(OH)_2$ en bioxyde MnO_2 par action de l'eau oxygénée à condition d'en employer un excès suffisant.

En résumé, et compte tenu des réserves que nous avons faites, les résultats obtenus expérimentalement sont en très bon accord avec ceux prévus par la théorie des potentiels oxydo-réducteurs. Nous donnerons ci-dessous (p. 583) à la suite de l'étude potentiométrique de ces réactions un tableau indiquant les produits d'oxydation de $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ et $Fe(OH)_2$, par les différents oxydants considérés, tableau qui montrera encore plus nettement que toutes les réactions prévues par la théorie, à quelques exceptions près (Cf 3°, *a*) et 5°), ont lieu effectivement.

CHAPITRE IV

L'OXYDATION ANODIQUE DE L'HYDROXYDE NICKELEUX ET SES APPLICATIONS A LA CARACTÉRISATION DES PEROXYDES PRÉPARÉS PAR VOIE HUMIDE

L'analyse chimique exposée au chapitre II nous a permis de caractériser deux peroxydes du nickel : l'oxyde salin Ni_3O_4 et le sesquioxyde Ni_2O_3. Nous avons vu, par contre, que le bioxyde NiO_2 dont

l'existence est suggérée par les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction et par les phénomènes de décomposition catalytique de certains oxydants échappe à une telle caractérisation analytique, par suite de son instabilité. C'est pourquoi je me suis adressé à une méthode physique : la mesure directe des potentiels d'oxydo-réduction correspondant aux équilibres entre les différents oxydes du nickel. Cette mesure a fait jusqu'ici l'objet de très nombreux travaux justifiés par l'importance pratique de la question : théorie des accumulateurs nickel-soude. Nous citerons les principaux ci-dessous. La méthode que j'ai utilisée, indiquée d'abord par Rollet, se prête particulièrement bien à la caractérisation qualitative des oxydes définis. Voici le détail des variantes de cette méthode que j'ai essayées successivement.

A. — Premiers essais

J'ai d'abord suivi la technique décrite par Rollet (50) à propos de l'argent et sans savoir que ce même auteur avait également étudié le cas du nickel (51). Comme mon premier mode opératoire diffère sensiblement du sien, je le décrirai rapidement ; de plus, quoiqu'il ne fournisse que des résultats incomplets, il présente l'avantage de reproduire dans leur pureté les phénomènes d'oxydation et de réduction qui se produisent sur la plaque positive d'un accumulateur fer-nickel.

L'oxydation anodique a lieu dans un bac rempli de potasse concentrée (6 N à 10 N) ; la cathode est constituée par une masse de mercure placée dans un second bac réuni au premier par un siphon. L'anode est faite d'un élément de plaque (15 mm. × 60 mm.) d'accumulateur en nickel recouverte d'hydroxyde $Ni(OH)_2$ pur. La résistance intérieure d'une telle cellule est de l'ordre de 100 ohms et l'intensité du courant de charge utilisé de l'ordre de 10 mA. Au cours de l'électrolyse le mercure de la cathode se charge de potassium et garde alors, comme l'a montré Rollet, un potentiel sensiblement constant tant que sa teneur en potassium reste comprise entre 0,5 o/o et 1,5 o/o. Ce potentiel a été mesuré par rapport à une électrode réversible de référence Hg — HgO — HOK N et trouvé égal à $-1{,}76 \pm 0{,}01$ volt en solution de potasse 12 N. Par rapport à l'électrode normale à hydrogène le potentiel de la cathode utilisée s'en déduit : il vaut $E = -1{,}65 \pm 0{,}01$ volt.

En même temps que le mercure de la cathode se charge de potassium, l'hydroxyde nickeleux vert clair de l'anode noircit par suite de la formation du ou des peroxydes à étudier. Quand l'oxydation est suffisante on coupe le courant de charge et on laisse la cellule se décharger dans une assez grande résistance de façon que le courant

de décharge soit de l'ordre de quelques milliampères. Dans ces conditions la concentration en amalgame du mercure de la cathode varie peu ; son potentiel reste donc constant et les variations d'intensités du courant de décharge traduisent uniquement les variations du potentiel de l'anode.

Théorie du phénomène. — La notion de potentiel d'oxydo-réduction, classique pour des réactions entre ions en solution, ou même pour des réactions entre un solide et un ion, ne semble guère avoir été très utilisée pour des réactions entre deux solides. Or ce sont précisément de telles réactions qui ont lieu sur l'anode étudiée. Mais remarquons que le potentiel que nous mesurons par le dispositif décrit est, comme dans les réactions ioniques en solution, celui d'une lame métallique plongeant dans le milieu oxydo-réducteur (ici la couche d'oxydes entourant la lame de nickel). Le fait que ce potentiel soit parfaitement stable et aisément reproductible nous autorise à lui attribuer la même signification de potentiel Redox que dans le cas ordinaire. Il est donc naturel d'admettre que le potentiel de l'anode sera donné par une formule analogue à la formule classique :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log}_e \frac{|\text{ oxydant }|}{|\text{ réducteur }|}.$$

dans laquelle on remplacera les concentrations par les activités des formes oxydées et réduites au contact de l'électrode. Supposons donc qu'il se soit formé pendant la charge un peroxyde défini NiO_x et que ce peroxyde soit réduit réversiblement au cours de la décharge en un autre oxyde NiO_y suivant l'équation :

$$NiO_x + 2(x-y)H^+ + 2(x-y)e \rightleftarrows NiO_y + (x-y)H_2O.$$

Le potentiel de l'anode sera alors :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2(x-y)F} \operatorname{Log}_e \frac{|\,NiO_x\,| \times |\,H^+\,|^{2(x-y)}}{|\,NiO_y\,|}$$

ou en passant aux logarithmes décimaux :

$$E = E_0 - 0{,}06\ pH + \frac{0{,}06}{2(x-y)} \log \frac{|\,NiO_x\,|}{|\,NiO_y\,|}.$$

Au cours de la décharge à pH constant, la concentration ou plutôt

l'activité du peroxyde NiO_x sur l'anode diminue et le potentiel de cette anode ou, ce qui revient au même le courant de décharge, est représenté en fonction du temps par une courbe de la forme ci-contre (fig. 8). Elle présente un point d'inflexion, ce qui se traduit pratiquement par un palier plus ou moins net correspondant au potentiel normal d'oxydo-réduction au *p*H considéré.

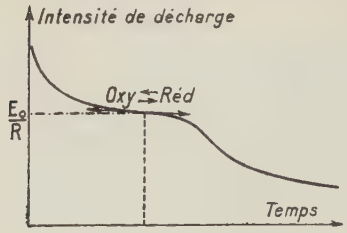


Fig. 8.

Réciproquement l'obtention expérimentale d'un tel palier ou simplement d'un point d'inflexion sur la courbe de décharge caractérise une réaction réversible d'oxydo-réduction entre deux oxydes définis sur l'anode. Si plusieurs de ces réactions peuvent avoir lieu successivement, la courbe de décharge présentera des paliers successifs, distincts, à condition que les potentiels normaux E_0 correspondant à ces réactions soient suffisamment différents et cela jusqu'à ce qu'on atteigne le potentiel de dégagement de l'hydrogène, soit — 0.85 volt à *p*H 14 sauf cas de surtension ; les paliers inférieurs (correspondant aux oxydes de plus petites valences) n'apparaissent que si leur potentiel est supérieur à cette dernière valeur.

Résultats expérimentaux

Comme on pouvait s'y attendre, les résultats deviennent de plus en plus nets après de nombreuses charges et décharges successives : il y a formation de l'accumulateur.

On observe toujours sur la courbe de décharge deux paliers extrêmement nets (fig. 9). Le long du premier l'anode est noire par suite de la présence du peroxyde de nickel. Ce palier supérieur correspond donc à un équilibre : peroxyde ⇄ oxyde divalent ; il dure de 1 à 2 heures. Le long du deuxième palier l'anode est verte et on a l'équilibre NiO ⇄ Ni. Par suite du très gros excès d'hydroxyde divalent et de la faiblesse des courants utilisés, la réduction à l'état de nickel reste toujours incomplète et le palier inférieur n'est limité que par la disparition du potassium à la cathode qui se traduit par une polarisation rapide de la cellule et l'annulation du courant de décharge.

L'analyse chimique est ici impuissante à déterminer de quel peroxyde il s'agit. En effet, l'oxydation anodique ne porte que sur une petite partie de l'hydroxyde nickeleux déposé sur l'anode et il est

évidemment impossible de doser l'oxygène actif du peroxyde sans dissoudre en même temps une quantité notable d'hydroxyde divalent. On voit donc que dans ces conditions on ne peut qu'affirmer l'existence d'au moins un peroxyde défini du nickel sans pouvoir préciser sa formule. Il est également impossible de savoir si la réduction électrolytique du peroxyde se poursuit quantitativement jusqu'au nickel métallique.

Notons ici que les très nombreux auteurs (52) (53) (54) qui ont étudié par différentes méthodes le fonctionnement des accumulateurs alcalins ont presque tous trouvé comme moi un seul palier supérieur qu'ils attribuent à la formation de sesquioxyde Ni_2O_3 au cours de la charge.

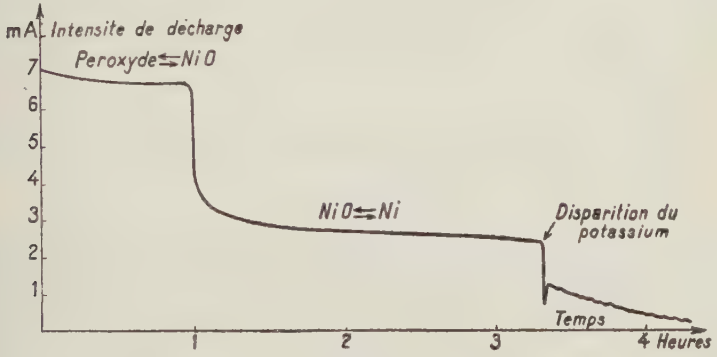


Fig. 9. — Décharge de l'anode en hydroxyde nickeleux.

B. — Travaux de Rollet.
Répétition et développement de ces travaux

J'ai alors eu connaissance des travaux de Rollet (51). Ce dernier utilise comme anode non de l'hydroxyde de nickel mais un fil de ce métal recouvert d'une couche d'oxyde par traitement à l'hypochlorite de sodium chaud suivi de réduction électrolytique. Il opère dans un seul bac à électrolyse, les compartiments anodique et cathodique étant séparés par une paroi poreuse. Dans ces conditions il obtient pendant la décharge une courbe à quatre paliers et le rapport des surfaces limitées par chaque palier l'amène à conclure que les trois premiers correspondent respectivement aux équilibres : $NiO_2 \rightleftarrows Ni_2O_3$; $Ni_2O_3 \rightleftarrows NiO$; $NiO \rightleftarrows Ni$. La réduction électrolytique se fait dans une

solution normale de carbonate de potassium, les paliers 3 et 4 se distinguant mal dans la potasse. Enfin Rollet remarque que par oxydation dans une solution alcaline carbonatée le sesquioxyde se forme seul et quantitativement mais non le bioxyde NiO_2. Ces résultats semblent expliquer les faits que j'ai observés. Je n'ai pas obtenu de palier correspondant au bioxyde car aucune précaution n'a été prise pour éviter la carbonatation de la potasse à l'air : d'autre part, la réduction électrolytique se faisant en solution de potasse ne permet pas de distinguer la fin de la transformation de l'oxyde divalent en métal.

J'ai donc cherché d'abord à reproduire les expériences de Rollet, en opérant comme lui dans un seul bac à électrolyse, un creuset de Gooch servant de paroi poreuse pour séparer les compartiments cathodique et anodique. Reprenant et étendant ses essais, j'ai étudié successivement comme anode :

a) un fil de nickel de 5/10 mm. enroulé en spirale, d'environ 40 cm. de longueur ;

b) de la toile de nickel ;

c) une plaque de nickel perforée provenant d'une anode de lampe de T. S. F. (15 mm. × 80 mm.) ;

d) une plaque de nickel électrolytique (15 mm. × 80 mm.) ;

e) une couche de nickel déposée sur un fil de platine enroulé en spirale, à partir d'une solution ammoniacale de sulfate de nickel pur, suivant la technique classique de dosage électrolytique de ce métal.

On commence par recouvrir ces différents échantillons d'une couche active d'oxyde par traitement à l'hypochlorite de sodium. L'opération est très délicate. A froid cet oxydant agit très lentement sauf à la surface libre du liquide où le nickel est attaqué beaucoup plus rapidement et ne tarde pas à se couper. C'est là un cas particulier du phénomène bien connu de la corrosion saline au contact de l'air. A chaud, au contraire, à partir de 70°, l'attaque du nickel est très rapide mais irrégulière ; certaines parties de la surface du métal se recouvrent d'une couche épaisse de peroxyde tandis que d'autres restent parfaitement polies Il y a d'ailleurs de notables variations dans le comportement des différents échantillons de nickel étudiés. J'ai pensé d'abord que ces différences pouvaient provenir de la présence de métaux étrangers en petite quantité. J'ai donc procédé à une analyse qualitative des anodes utilisées, analyse complétée par un dosage du nickel à la diméthylglyoxime. Le tableau ci-dessous indique les résultats de ces analyses et le comportement des anodes dans l'hypochlorite alcalin.

Echantillon étudié	Teneur en nickel	Impuretés	Comportement dans ClONa
a) Fil de Ni . .	98,1 o/o	Fe, Mn, Co	Oxydation assez régulière.
b) Toile de Ni . .	99,3 o/o	Fe, Mn, Co	Oxydation localisée en certains points (inutilisable).
c) Plaque perforée.	99 o/o	Fe, Cu, Mn	Oxydation assez régulière.
d) Plaque de Ni électro . . .	99,9 o/o	?	Oxydation très localisée (inutilisable).
e) Ni électro sur fil de Pt	100 o/o		Très variable ; parfois extrêmement régulière.

Bien que ces essais soient trop fragmentaires, ils permettent de penser que la présence d'impuretés dans le métal ne joue aucun rôle. On peut en effet obtenir des résultats satisfaisants aussi bien avec le fil de nickel contenant 1,9 o/o d'autres métaux qu'avec le nickel absolument pur déposé sur platine par électrolyse. Il est plus vraisemblable que le succès ou l'échec de l'oxydation du nickel par l'hypochlorite dépend de l'état physique du métal qui est lui-même fonction de son mode de préparation et des traitements thermiques qu'il a subis. Cette hypothèse se trouve appuyée par le fait que l'on obtient une oxydation très régulière avec le nickel déposé sur fil de platine dans un bain très riche en sulfate d'ammonium, nickel qui est noir et visiblement granuleux tandis que les résultats sont moins bons si la concentration du bain est telle que le nickel électrolytique soit brillant et compact.

J'ai finalement retenu pour mes essais :

a) le fil de nickel de 5/10 mm. ;

b) le nickel déposé sur spirale de platine dans un bain riche en sulfate d'ammonium ;

c) la plaque de nickel perforée.

Par traitement à l'hypochlorite de sodium tiède suivi de plusieurs

charges et décharges électrolytiques, on obtient à la surface du métal une couche active convenablement adhérente. Notons ici qu'il est inutile et d'ailleurs pratiquement impossible d'éviter des zones non oxydées sur le nickel. Si elles ne sont pas trop importantes c'est le peroxyde ou l'oxyde qui, ayant un potentiel supérieur à celui du métal, impose à la pile sa force électromotrice et la forme des courbes de décharge n'est pas modifiée.

Résultats. — Suivant les indications de Rollet, j'ai oxydé les anodes traitées par électrolyse dans de la potasse pure concentrée (6 N à 10 N) à la surface de laquelle circulait un courant d'air décarbonaté par passage sur un tube de potasse solide. L'oxydation terminée, la potasse du compartiment anodique est remplacée par une solution normale de carbonate neutre de potassium, ou par une solution de potasse de concentration variant de 0,5 à 10 N. La capacité de l'accumulateur ainsi formé est évidemment beaucoup plus faible (environ 100 fois) que dans mes premiers essais. La masse de nickel participant à la réaction n'est que de quelques milligrammes au lieu de plusieurs décigrammes. Pour une même intensité de décharge (quelques milliampères) le palier supérieur ne dure que quelques minutes. Le montage se prête donc bien à l'observation directe. Par contre, pour faire l'enregistrement photographique de la décharge sur tambour tournant, il faut utiliser une intensité beaucoup plus faible, c'est-à-dire faire décharger la pile dans une résistance beaucoup plus grande. C'est ce qui m'a amené à constater l'influence de la densité de courant sur l'allure du phénomène, influence qui semble avoir échappé aux auteurs antérieurs.

Dans chaque cas, pour identifier les produits finaux de la réduction électrolytique, j'ai tracé la même courbe de décharge avec le nickel métallique et avec le nickel recouvert d'oxyde ordinaire par réduction de la couche de peroxyde dans l'anhydride arsénieux en solution bicarbonatée. Enfin je me suis assuré que le platine n'apportait pas de perturbations aux phénomènes, en traçant la courbe de décharge d'une anode en fil de platine chargée dans les mêmes conditions. Voici les résultats obtenus :

1° *Pour une intensité de décharge supérieure à 1 mA, correspondant à une densité de courant supérieure à 0,3 mA par centimètre carré (chiffre approximatif), la courbe de décharge présente seulement deux paliers très nets* (fig. 10). Le premier correspond à un peroxyde noir ou plutôt à l'équilibre : peroxyde $\rightleftarrows$ oxyde divalent. Le second coïncide avec celui du nickel métallique. A la différence de ce qui avait lieu dans mes premiers essais la réduction se poursuit jusqu'au métal mais sans que l'équilibre intermédiaire $NiO \rightleftarrows Ni$ se manifeste par un point d'inflexion de la courbe. Les résultats sont les mêmes dans la potasse ou dans le carbonate de potassium. La réduc-

tion est d'ailleurs loin d'être quantitative et on voit l'hydrogène se dégager sur l'électrode.

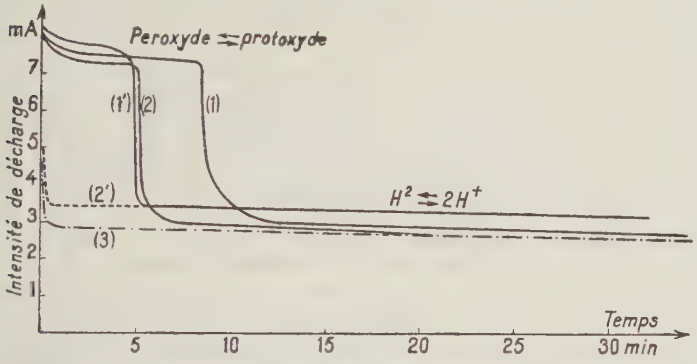


Fig. 10. — Décharge du nickel pour des intensités de quelques mA.
(1) plaque de Ni dans HOK, (2) fil de Ni dans HOK, (3) fil de Ni non oxydé dans HOK, (1') fil de Ni dans CO_3K_2, (2') fil de Ni non oxydé dans CO_3K_2.

2° *Pour une intensité de décharge plus faible (de 0,1 à 1 mA), correspondant à une densité de courant de 0,03 à 0,3 mA par centimètre carré le palier inférieur se divise en deux* (en solution carbonatée seulement mais non en solution de potasse) séparés par un point d'inflexion. La figure 11 donne la courbe obtenue avec l'anode en fil de nickel. Des trois paliers qui existent alors, le premier correspond à une anode noire, c'est-à-dire à un équilibre : peroxyde ⇄ oxyde divalent, le second à une anode gris verdâtre c'est-à-dire selon toute probabilité à l'équilibre : $Ni(OH)_2 \rightleftarrows Ni$, le troisième enfin à une anode uniformément grise sur laquelle l'hydrogène se dégage. Pour identifier avec certitude les composés formés, j'en ai tenté une analyse chimique.

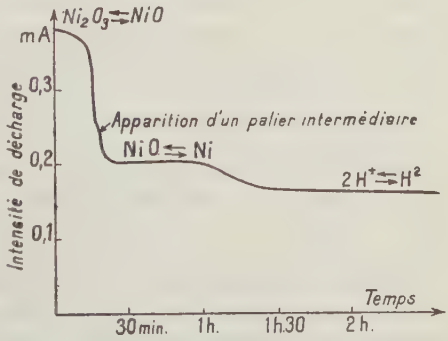


Fig. 11. — Décharge du nickel pour des intensités de quelques 1/10 mA.

Le problème est compliqué par le fait que l'oxyde et le peroxyde sont déposés sur du nickel métallique qu'il est difficile de distinguer

du nickel combiné. J'ai pensé le résoudre de la manière suivante : la réduction électrolytique est arrêtée au moment où le potentiel atteint la valeur du début du palier étudié. A ce moment il n'existe plus sur l'électrode de composé plus oxydé et pas encore une quantité notable de produit réduit. L'électrode est alors lavée rapidement et trempée dans une quantité connue de solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux N/10. On sait que l'acide chlorhydrique n'attaque pratiquement pas le nickel à froid. Le dosage de l'excès d'anhydride arsénieux donne alors la quantité d'oxygène actif tandis que le nickel passé en solution peut être dosé à la diméthylglyoxime. On peut donc espérer déterminer ainsi le rapport O/Ni du produit étudié.

Cette méthode appliquée au palier supérieur donne pour ce rapport O/Ni des valeurs très discordantes : entre 1,1 et 1,5. Ces erreurs s'expliquent par la dissolution dans l'acide chlorhydrique d'un excès de nickel non oxydé. Cette dissolution, quoique lente, suffit à perturber notablement les résultats par suite de la très faible quantité de nickel actif recouvrant l'électrode et participant effectivement à l'oxydation électrolytique.

Par contre, la même méthode, appliquée au palier intermédiaire, montre qu'il s'agit d'oxyde (ou d'hydroxyde) divalent, la couche active se dissolvant alors sans dégagement gazeux ni modification du titre de la liqueur arsénieuse.

Enfin le dernier palier correspond à l'état métallique de l'électrode, la dissolution dans ClH s'effectuant lentement avec un très léger dégagement d'hydrogène.

Il reste à identifier le peroxyde noir. Or, pour les valeurs de la densité de courant utilisées dans ce cas, la réduction électrolytique devient quantitative car on ne perçoit plus de dégagement gazeux sur le nickel, même en l'observant à la loupe binoculaire. Dans ces conditions, les aires limitées par la courbe de décharge et l'axe des temps sont proportionnelles aux quantités d'oxygène combinées au nickel. Or les aires limitées par les deux premiers paliers sont dans le rapport 1 à 2. Puisque le palier n° 2 correspond à l'équilibre $NiO \leftrightarrows Ni$, il en résulte que le palier supérieur correspond, comme l'avait déja montré Rollet, à l'équilibre de réduction du sexquioxyde : $Ni_2O_3 \rightleftarrows NiO$.

En résumé, la réduction électrolytique du peroxyde s'opère suivant les deux étapes $Ni_2O_3 \rightleftarrows NiO \rightleftarrows Ni$.

Malgré de très nombreux essais, tentés en faisant varier dans de larges limites les concentrations des bains et la densité des courants de charge et de décharge et les précautions prises pour éviter la carbonatation de la potasse, je n'ai jamais pu obtenir au cours de la réduction le palier correspondant au bioxyde qu'a signalé Rollet. Aussi m'a-t-il paru inutile de continuer à opérer la réduction dans le carbonate de

potassium dont l'intérêt, d'après lui, est de permettre la distinction des paliers du bi et du sesquioxyde. C'est pourquoi la plupart des expériences que je décris maintenant ont eu lieu dans la potasse pure décarbonatée en solution 6 N.

Outre les trois paliers que nous venons de signaler, on observe sur la courbe de la figure 11 l'apparition d'une brève inflexion intermédiaire entre les deux premiers paliers. Plus la densité de courant est faible, plus cette inflexion se précise et finalement :

3° *Pour une intensité de décharge inférieure à 0,1 mA en solution potassique la courbe (figure 12) présente entre les deux paliers déjà observés et correspondant au sesqui- et au protoxyde un palier*

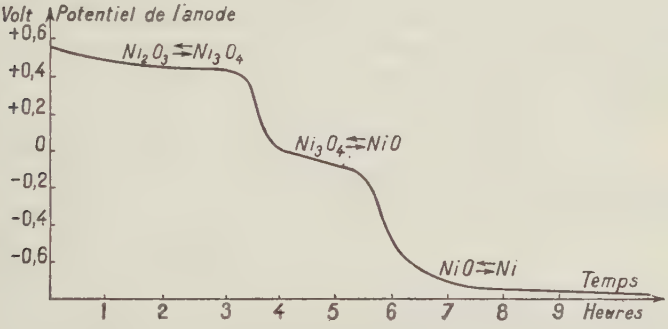


Fig. 12. — Décharge du nickel pour des intensités de quelques 1/100 mA.

supplémentaire très net que n'a pas vu Rollet. D'autres auteurs (52, 53 *b*) d'ailleurs, en étudiant l'accumulateur au nickel ont signalé l'existence d'un palier très court suivant la décharge complète. Nous venons de voir que ce palier n'est court que si la décharge est rapide. En réalité, il peut être aussi long que les autres. Pour Foerster (53 *b*) ce palier correspond à l'oxyde salin Ni_3O_4; mais Zedner (52), ayant cru montrer qu'il n'existait qu'en présence de graphite, l'attribuait à de l'oxygène inclus dans ce dernier, ce qui est peu vraisemblable du point de vue théorique. D'ailleurs le fait que j'opère avec du nickel électrolytique parfaitement pur et exempt de carbone suffit à confirmer l'hypothèse de Foerster. Les résultats de l'oxydation chimique de l'anode exposés ci-dessous (p. 570, C) la justifient également. La formation de Ni_3O_4 au cours de la décharge s'explique facilement par ce que nous savons déjà des propriétés de cet oxyde salin. On peut admettre en effet qu'au cours d'une décharge rapide la réduction électrolytique fait passer le nickel de la valence III à la valence II et que, si elle est

plus lente, une partie du sesquioxyde se combine au protoxyde en donnant l'oxyde salin qui, en tant que composé défini, possède un potentiel déterminé d'oxydo-réduction. Cela explique que la longueur du deuxième palier croisse avec la lenteur de la décharge. D'ailleurs le rapport des aires des deux premiers paliers tend vers 1/2 ce qui correspond bien aux réductions quantitatives $Ni_2O_3 \rightarrow Ni_3O_4 \rightarrow NiO$.

La courbe de la figure 12 a été tracée en portant directement en ordonnées le potentiel de l'anode déduit de l'intensité de décharge et de la résistance du circuit. Comme nous l'avons dit plus haut, les ordonnées des points d'inflexion donnent les potentiels normaux d'oxydo-réduction correspondant aux équilibres possibles. La méthode se prête donc à une mesure de ces potentiels, mesure qui reste malheureusement assez imprécise (0,05 volt près environ). En résumé, pour des courants de décharge inférieurs à 0,1 mA, la courbe dans la potasse 6 N présente trois paliers :

Le long du premier on a l'équilibre :

$$3Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ni_3O_4 + H_2O$$

avec un potentiel normal $E_0 = + 0{,}45$ volt.

Sur le second :

$$Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 3NiO + H_2O$$

avec un potentiel normal $E_0 = 0{,}00$ volt.

Sur le troisième :

$$NiO + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ni + H_2O.$$

En l'absence de point d'inflexion le potentiel normal ne peut être déterminé.

Conclusion. — Ainsi la méthode de Rollet permet encore de caractériser deux peroxydes : le sesquioxyde Ni_2O_3 et l'oxyde salin Ni_3O tandis que le bioxyde échappe toujours à la recherche.

C. — Application de la méthode de Rollet

Outre les résultats décrits ci-dessus, la méthode de Rollet m'a paru se prêter à une application importante dans le cas qui nous intéresse, susceptible d'une grande généralité et dont on ne semble pas avoir tiré parti jusqu'ici.

Comme nous l'avons dit p. 562, l'existence de paliers de la courbe de décharge caractérise un équilibre entre deux oxydes définis. Après obtention sur l'anode en nickel d'une couche d'oxyde (ou d'hydroxyde) divalent, j'ai pensé à produire l'oxydation de cette couche non plus par voie électrolytique, mais simplement en plongeant l'anode dans un des oxydants déjà étudiés au chapitre II. Après un lavage rapide à l'eau distillée, cette anode reportée dans la cellule électrolytique doit y prendre le potentiel correspondant au peroxyde défini qui s'est formé et la valeur de ce potentiel indique immédiatement par simple lecture du voltmètre de quel peroxyde il s'agit. Si ce peroxyde s'est formé quantitativement, on obtient au cours de la décharge la totalité du palier correspondant ; sinon on n'en obtient qu'une partie ; si enfin il s'en est formé extrêmement peu le potentiel de l'anode prend pendant un temps très court la valeur correspondant à la fin du palier puis tombe rapidement au palier inférieur. On a ainsi, en particulier, un moyen de distinguer s'il s'agit d'oxygène adsorbé ou combiné, le premier ne donnant pas de point d'inflexion mais seulement une courbe décroissant régulièrement.

Cette méthode, dont je n'ai pu trouver d'autre application dans la littérature, consiste donc à produire sur l'électrode même la réaction que l'on veut étudier. Elle suppose que l'on a pu identifier les oxydes correspondant aux divers paliers de la courbe de référence fournie par l'oxydation électrolytique.

Par suite de la valeur élevée du potentiel normal d'oxydo-réduction des peroxydes de nickel, seuls les oxydants énergiques que nous avons étudiés au chapitre II ont une action visible sur l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ en le transformant en sesquioxyde Ni_2O_3 noir. Néanmoins, un certain nombre d'autres oxydants, de potentiel moins élevé, sans modifier apparemment l'hydroxyde nickeleux vert, subissent à son contact une décomposition catalytique plus ou moins rapide et parfois extrêmement violente (eau oxygénée).

L'étude qualitative du phénomène m'a montré que tous les oxydants, dont le potentiel normal est supérieur à une certaine valeur, se classent dans une des deux catégories que je viens d'indiquer :

a) Ceux qui transforment l'hydroxyde nickeleux en peroxyde noir : ce sont les hypochlorites, hypobromites et persulfates alcalins.

b) Ceux qui, sans le modifier ou en lui communiquant seulement une teinte grisâtre, sont décomposés à son contact plus ou moins rapidement. Ce sont principalement les hypoiodites, periodates alcalins et l'ozone. Il faut y rattacher les permanganates alcalins qui, bien que n'étant pas décomposés sensiblement par $Ni(OH)_2$ se comportent dans les expériences que nous allons décrire de façon tout à fait analogue à celle des oxydants précédents. L'eau oxygénée rentre également dans cette catégorie.

Il n'y a d'ailleurs pas de distinction parfaitement tranchée entre les deux catégories ci-dessus. C'est ainsi que, par emploi d'eau oxygénée très concentrée ou par action prolongée de l'ozone, l'hydroxyde nickeleux en suspension alcaline prend une teinte grisâtre qui peut devenir assez foncée et même presque noire. La théorie des potentiels d'oxydo-réduction fournit immédiatement une explication de ces faits, la proportion de peroxyde formée étant d'autant plus grande que la différence des potentiels de l'oxydant et du peroxyde est elle-même plus importante. Les expériences décrites ci-dessous justifient entièrement cette façon de voir :

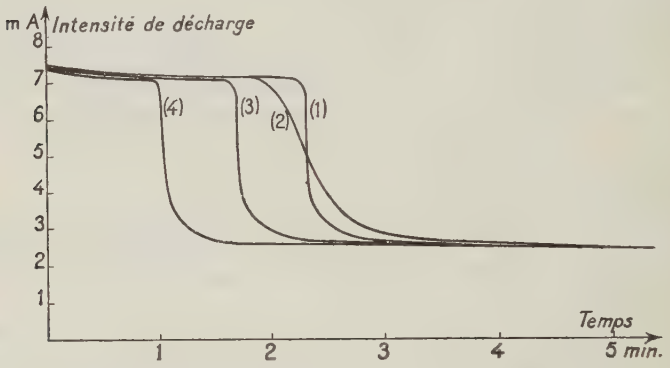


Fig. 13. — Décharge de l'anode en nickel après traitement par les oxydants de la première catégorie.

(1) Oxydation électrolytique, (2) oxydation par $S_2O_8K_2$, (3) oxydation par ClONa, (4) oxydation par BrONa.

a) Pour les oxydants de la première catégorie, j'utilise une résistance de décharge de quelques centaines d'ohms donnant des courants de décharge de quelques milliampères. Nous sommes donc dans le cas : 1° (voir p. 566) où seuls apparaissent sur la courbe de décharge deux paliers correspondant au sesquioxyde Ni_2O_3, puis au métal. Il s'agit, en effet ici, de déterminer quel est le composé noir qui prend naissance. Les expériences ont été faites avec l'anode en fil de nickel. Les courbes obtenues après immersion de l'anode dans les différents oxydants étudiés sont données par la figure 13 qui comporte également la courbe de référence obtenue après oxydation anodique. Pour rendre les résultats comparables, j'ai opéré dans tous les cas en solution de potasse 3N, avec des durées d'immersion variables.

Leur examen suffit à montrer que toutes ces courbes sont identiques, les deux paliers coïncidant exactement. *Il en résulte que le peroxyde défini qui prend naissance par action des oxydants étudiés est bien le sesquioxyde* Ni_2O_3 *comme nous l'avait montré l'analyse chimique.*

b) Pour les oxydants de la deuxième catégorie, nous utiliserons des courants de décharge 100 fois plus faibles environ pour mettre en évidence les très faibles quantités de peroxydes qui se forment éventuellement. Le nickel déposé sur fil de platine m'a donné des résultats plus réguliers dans ce cas que les autres anodes ; c'est lui que j'ai utilisé constamment. La figure 14 donne les courbes de

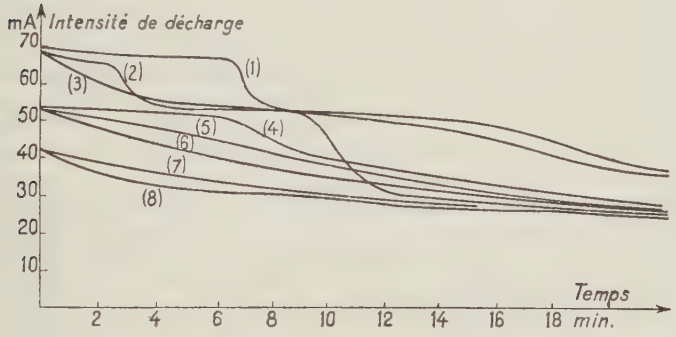


Fig. 14. — Décharge de l'anode en nickel
après traitement par les oxydants de la deuxième catégorie.

(1) Oxydation anodique, (2) oxydation par IO_4Na, (3) oxydation par MnO_4K, (4) oxydation par H_2O_2, (5) oxydation par IONa, (6) oxydation par O_3, (7) oxydation par l'air, (8) oxydation anodique suivie de réduction par AS_2O_3.

(Pour la courbe (1) l'échelle de temps doit être multipliée par 10).

décharge obtenues. Ces courbes s'interprètent immédiatement. On voit qu'elles convergent toutes en trois points de l'axe des ordonnées, points correspondant précisément aux potentiels de réduction du sesquioxyde Ni_2O_3, de l'oxyde salin Ni_3O_4 et de l'hydroxyde divalent $Ni(OH)_2$.

Il en résulte que :

1° *L'action d'un periodate et d'un permanganate alcalin conduit à la formation d'une faible quantité de sesquioxyde* Ni_2O_3, bien que ces oxydants soient sans action apparente sur $Ni(OH)_2$ (la durée du palier supérieur montre que 2 o/o au maximum du pro-

toxyde est oxydé). Ce sesquioxyde se réduit ensuite normalement avec passage par l'oxyde salin ;

2° *L'eau oxygénée, l'ozone et les hypoiodites alcalins fournissent directement une faible proportion d'oxyde salin* Ni_3O_4. Il en est de même avec des oxydants énergiques de la première catégorie s'ils sont en quantité insuffisante ou si la durée d'immersion de l'anode dans ces oxydants est très brève. *C'est en particulier à la formation de cette faible quantité d'oxyde salin qu'il faut attribuer la teinte grisâtre prise par l'hydroxyde nickeleux par action de l'eau oxygénée concentrée ou de l'ozone*, teinte que l'on a parfois attribuée dans le cas de l'eau oxygénée à un bioxyde ou à un composé d'addition (voir p. 539). On ne s'expliquerait d'ailleurs pas, si un tel composé se formait quantitativement, comment la teinte obtenue pourrait varier du vert clair à un vert gris presque noir suivant la concentration du réactif oxydant utilisé, tandis qu'il est très naturel que cette teinte dépende de la proportion de peroxyde noir formé.

Dans ces conditions, la décomposition catalytique de tous les oxydants étudiés s'explique de la même façon que pour les hypochlorites alcalins, par exemple (voir p. 557, 2°). C'est le peroxyde formé même en quantité très faible, qui joue le rôle d'intermédiaire dans cette décomposition.

En résumé, la méthode d'étude électrochimique que j'ai essayée m'a permis de montrer :

a) que par action des hypochlorites, hypobromites et persulfates alcalins, on obtient quantitativement le sesquioxyde Ni_2O_3 ;

b) que les autres oxydants qui sont décomposés catalytiquement par l'hydroxyde nickeleux, donnent tous, malgré les apparences une très faible quantité de sesquioxyde Ni_2O_3 ou d'oxyde salin Ni_3O_4 qui suffit à expliquer leur décomposition suivant un mécanisme que nous avons déjà exposé.

CHAPITRE V

L'OXYDATION ANODIQUE DES HYDROXYDES COBALTEUX, MANGANEUX ET FERREUX ET SES APPLICATIONS

Les expériences décrites au chapitre précédent pour l'hydroxyde nickeleux ont été reprises dans des conditions identiques de concentration, pour le cobalt, le manganèse et le fer.

L'oxydation anodique de ces métaux en solution alcaline a également suscité de nombreux travaux. Mais l'étude en a été faite par des méthodes et dans des conditions expérimentales très variables de sorte qu'aucune comparaison ne peut être faite entre les résultats obtenus pour les quatre métaux.

Comme pour le nickel, j'ai opéré dans des solutions alcalines de concentration variable et avec des courants de charge de l'ordre de quelques milliampères. Voici les particularités du dispositif expérimental et les résultats obtenus pour chaque métal.

A. — Oxydation anodique de l'hydroxyde cobalteux

a) *Anode en hydroxyde.* — J'ai d'abord utilisé comme anode le même élément de la plaque positive d'un accumulateur nickel-soude que précédemment. Mais pour éviter les perturbations que le nickel

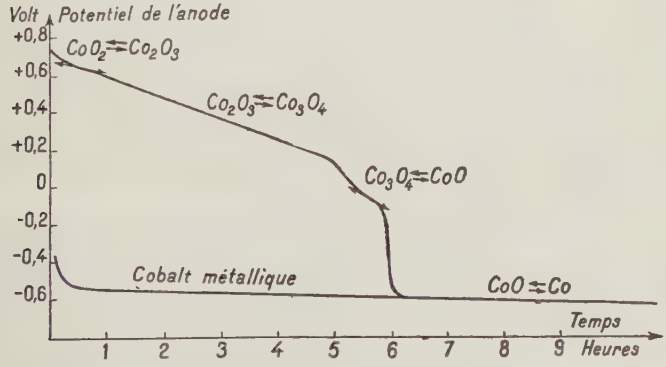


Fig. 15. — Décharge de l'anode en cobalt ou en hydroxyde cobalteux.

de la plaque pourrait apporter aux phénomènes, je l'ai recouvert d'une couche adhérente de cobalt par électrolyse dans un bain ammoniacal de sulfate de cobalt contenant environ 20 o/o de sulfate d'ammonium. L'élément de plaque ainsi préparé est recouvert d'hydroxyde cobalteux fraîchement précipité et oxydé en solution de potasse 6N dans le bac à électrolyse décrit plus haut (p. 560).

La courbe de décharge obtenue, enregistrée photographiquement dans certains cas, est donnée par la figure 15. Elle présente une

grande analogie avec la courbe correspondante du nickel (fig. 9) et comporte deux parties : le long de la première elle décroît régulièrement ; l anode est noire. On a affaire à un équilibre : peroxyde $\rightleftarrows$ oxyde divalent. Puis elle subit une chute brusque et on observe un nouveau palier correspondant à l'équilibre : oxyde divalent $\rightleftarrows$ métal. Là encore, la réduction du protoxyde à l'état de métal est très incomplète par suite du gros excès du premier de ces corps. En outre on remarque sur la courbe une légère inflexion précédant la chute brusque. Il est naturel de l'attribuer comme dans le cas du nickel à la formation d'un peroxyde intermédiaire. Nous verrons qu'il s'agit de Co_3O_4.

b) *Anode en métal.* — J'ai ensuite utilisé comme anode un fil de platine recouvert par électrolyse de cobalt très pur. Suivant la teneur du bain d'électrolyse en sulfate d'ammonium, le cobalt ainsi déposé peut être brillant et compact ou au contraire noir et granuleux. Ce dernier est préférable car il s'oxyde beaucoup plus régulièrement. Suivant la technique de Rollet, on le traite par une solution d'hypochlorite de sodium, pour le recouvrir d'une couche de peroxyde. L'opération, très délicate dans le cas du nickel, est ici aisée. Après plusieurs réductions électrolytiques suivies de recharges, on obtient à la surface du platine une couche active adhérente. Cette anode ainsi préparée est oxydée en solution de potasse 6N, puis déchargée dans la même solution. On a utilisé ici des courants de décharge de quelques 1/10 de milliampère seulement et la courbe a été tracée en portant directement en ordonnées le potentiel de l'anode par rapport à l'électrode normal à hydrogène, potentiel déduit de la valeur de la force électromotrice de la cellule.

La forme de la courbe (fig. 15) est identique à celle obtenue par la première méthode. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre par analogie avec le cas du nickel, l'inflexion observée ne se précise que peu. On distingue néanmoins sur la première partie de la courbe deux points d'inflexion peu nets mais constants dans toutes les expériences, ce qui indique la succession sur l'anode d'au moins deux réactions d'équilibre entre peroxydes définis. Le premier point d'inflexion correspond au potentiel élevé de + 0,65 volt, c'est-à-dire qu'il est plus élevé que le potentiel correspondant dans le cas du nickel au sesquioxyde Ni_2O_3 (+ 0,50 volt). Or on sait depuis longtemps et nous l'avons vu précédemment (chap. III) que les composés du cobalt sont plus facilement oxydables que les composés de même valence du nickel. La valeur élevée trouvée pour le potentiel d'oxydo-réduction du premier peroxyde ne peut donc s'expliquer qu'en admettant la présence du bioxyde CoO_2 qui se réduit réversiblement suivant la réaction :

$$2CoO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Co_2O_3 + H_2O \qquad E_0 = + 0{,}65 \text{ volt.}$$

Le deuxième point d'inflexion qui apparaît sur la courbe correspond au contraire à un potentiel assez faible (— 0,05 volt) légèrement inférieur au potentiel normal de l'oxyde salin de nickel (0,00 volt). Il est naturel de l'attribuer à l'équilibre de réduction de l'oxyde salin Co_3O_4 :

$$Co_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 3CoO + H_2O \qquad E_0 = -0{,}05 \text{ volt.}$$

Enfin le palier final de la courbe corresdond certainement à la réduction du protoxyde à l'état métallique puis au dégagement d'hydrogène comme le prouve la courbe donnant le potentiel du cobalt dans la solution de potasse 6N.

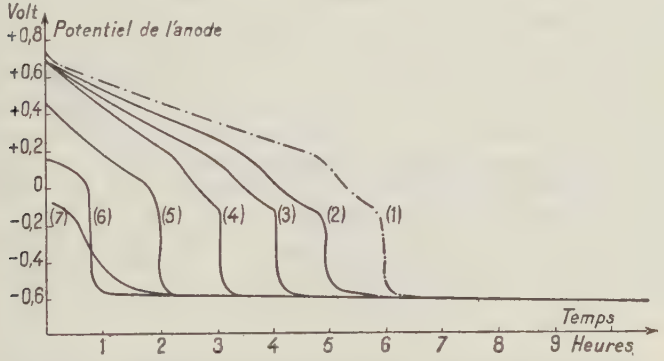


Fig. 16. — Décharge des anodes en cobalt oxydées chimiquement.

(1) Oxydation anodique, (2) oxydation par $S_2O_8Na_2$, (3) oxydation par MnO_4K, (4) oxydation par ClONa, (5) oxydation par IONa, (6) oxydation par H_2O_2, (7) oxydation par l'air.

c) *Oxydation chimique de l'anode.* — Les raisonnements précédents suggèrent l'existence du bioxyde, du sesquioxyde et de l'oxyde salin, mais ils ne la démontrent pas. Nous allons voir que, à l'inverse de ce que nous avons fait pour le nickel, nous pouvons utiliser la méthode par oxydation chimique de l'anode pour déterminer ces peroxydes. En effet, comme nous l'avons vu, l'action sur l'hydroxyde cobalteux des persulfates, hypochlorites, hypobromites et hypoiodites alcalins conduit à un mélange de sesquioxyde et de bioxyde qui peut même être du bioxyde presque pur. Nous avons vu également que l'eau oxygénée conduit à un mélange de sesquioxyde et d'oxyde salin. Enfin que l'air oxyde rapidement l'hydroxyde divalent à l'état d'oxyde salin, au moins.

La figure 16 donne les courbes de décharge fournies par l'anode en cobalt après traitement par les différents oxydants mentionnés ci-dessus. On voit immédiatement que :

1° Les courbes fournies par action d'un persulfate ou d'un hypochlorite alcalin sont identiques à celle de la figure 15. Il en est de même de la courbe donnée par le permanganate de potassium ;

2° La courbe donnée par l'eau oxygénée débute à un potentiel de + 0,15 volt, intermédiaire entre celui du bioxyde et celui attribué à l'oxyde salin ;

3° La courbe fournie par oxydation à l'air débute à un potentiel (d'ailleurs assez variable et mal déterminé) voisin de — 0,10 volt mais l'oxydation ne semble jamais complète

La comparaison des figures 15 et 16 et la connaissance des résultats de l'analyse chimique exposée au chapitre III permet maintenant de conclure avec certitude que *l'oxydation anodique du cobalt conduit bien au bioxyde* CoO_2 *et que au cours de la réduction électrolytique ce bioxyde passe successivement par l'état de sesquioxyde (qui n'apparaît pas sur la courbe) puis d'oxyde salin (marqué par une inflexion), enfin de protoxyde.* On voit en outre que l'action du permanganate de potassium qui n'avait pu être élucidée par l'analyse (voir p. 549, remarque III) conduit aussi à un mélange de bioxyde instable et de sesquioxyde.

Tous les résultats exposés ci-dessus sont en accord satisfaisant avec ceux de Grube et Feucht (55).

B. — Oxydation anodique de l'hydroxyde manganeux

a) *Anode en hydroxyde.* — J'ai là encore commencé par utiliser comme anode l'élément de plaque d'accumulateur contenant de l'hydroxyde manganeux fraîchement précipité. Pour éviter les perturbations dues au métal de la plaque, j'ai d'abord pensé à le recouvrir de manganèse par électrolyse comme je l'avais fait pour le cobalt. Mais il n'existe pas jusqu'ici de procédé fournissant un dépôt électrolytique convenable de ce métal malgré les nombreuses recherches suscitées par l'intérêt métallurgique qu'aurait un tel procédé. Il est possible, par contre, de déposer le manganèse sous forme de bioxyde à l'anode dans une solution sulfurique de sulfate manganeux. La couche ainsi obtenue qui reste malgré tout peu adhérente, participe par la suite aux réactions d'oxydation et de réduction des oxydes de manganèse et n'introduit aucune perturbation.

L'anode ainsi préparée est oxydée en solution de potasse 6N dans le compartiment anodique de la cellule décrite p. 560, puis déchargée

dans le même bac avec une intensité de décharge de l'ordre de quelques milliampères. La figure 17 donne la courbe obtenue.

Après un palier extrêmement court correspondant à un potentiel élevé, l'intensité subit une chute brusque puis décroît plus lentement. La courbe présente alors un point d'inflexion suivi de nouveau d'une chute plus rapide.

Pour identifier le peroxyde défini correspondant au point d'inflexion, j'ai encore eu recours à l'oxydation chimique de l'anode par des oxydants dont nous savons qu'ils donnent du bioxyde MnO_2, par exemple l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium. Les courbes de

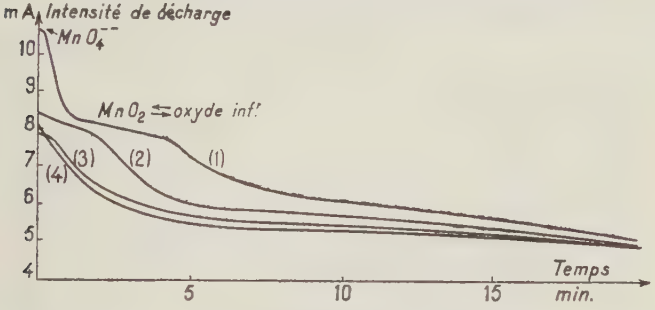


Fig. 17. — Décharge de l'anode en $Mn(OH)_2$ oxydée électrolytiquement ou chimiquement.

(1) Oxydation anodique.
(2) Oxydation par ClONa ou BrONa.
(3) Oxydation par H_2O_2.
(4) Oxydation par $S_2O_8K_2$.

décharge obtenues après traitement de l'anode par ces oxydants ainsi que par l'eau oxygénée et un persulfate alcalin, ont été tracées sur la même figure 17.

Leur comparaison montre immédiatement que le palier observé correspond à l'équilibre de réduction du bioxyde MnO_2.

Le court palier supérieur doit donc être attribué à la formation d'un peu de manganate au cours de l'oxydation anodique, ce manganate se réduisant ensuite à l'état de bioxyde. Cette formation électrolytique se manifeste d'ailleurs parfois par l'apparition d'une couleur verte caractéristique.

Les oxydes intermédiaires entre le bioxyde et le protoxyde par contre ne sont indiqués par aucune singularité de la courbe.

b) *Anode en bioxyde déposé sur fil de platine.* — Comme nous l'avons dit ci-dessus, il est impossible d'obtenir par électrolyse un dépôt convenable de manganèse métallique. Je suis donc parti ici d'un dépôt électrolytique de bioxyde MnO_2 sur fil de platine enroulé en spirale. Après oxydation en solution de potasse 6N, on en suit la décharge dans des solutions alcalines de concentration variable, ainsi qu'en solution sulfurique normale, ce que nous ne pouvions faire pour les deux métaux précédents par suite de l'instabilité de leurs peroxydes en milieu acide. La figure 18 donne les résultats obtenus.

On voit que en solution acide cette courbe présente un palier supérieur correspondant au bioxyde, puis une chute brusque le long de laquelle le manganèse se dissout à l'état divalent.

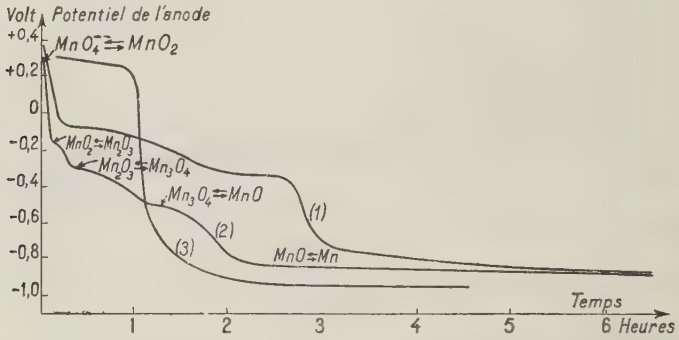


Fig. 18. — Décharge des anodes en MnO_2 déposé sur platine.

(1) Décharge dans HOK 2N.
(2) Décharge dans HOK 6N.
(3) Décharge dans SO_4H_2 N. (Echelles arbitraires).

En solution alcaline pour des intensités de quelques 1/100 mA les courbes ressemblent à celles de la figure 17, mais le palier correspondant à l'équilibre de réduction du bioxyde se divise en trois que l'on doit attribuer par analogie aux équilibres :

$$MnO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3 \qquad E_0 = -0{,}15 \text{ volt}$$
$$Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4 \qquad E_0 = -0{,}25 \text{ volt}$$
$$Mn_3O_4 \rightleftarrows MnO \qquad E_0 = -0{,}50 \text{ volt}$$

Là encore une chute initiale très brusque indique la formation d'un manganate ($E_0 = +0{,}30$ volt).

Ces résultats sont en très bon accord qualitatif et quantitatif avec ceux de Grube et Metzger (56). Ils permettent en outre de distinguer le passage par l'état de sesquioxyde puis d'oxyde salin.

Les essais d'oxydation chimique de l'anode utilisée ici ont échoué par suite de la faible adhérence du dépôt de bioxyde à la surface de l'électrode.

D. — Oxydation anodique de l'hydroxyde ferreux

Pour compléter l'étude comparée de l'oxydation anodique du nickel, du cobalt et du manganèse, j'ai étudié dans les mêmes conditions le comportement du fer qui présente de nombreuses analogies chimiques avec les métaux précédents.

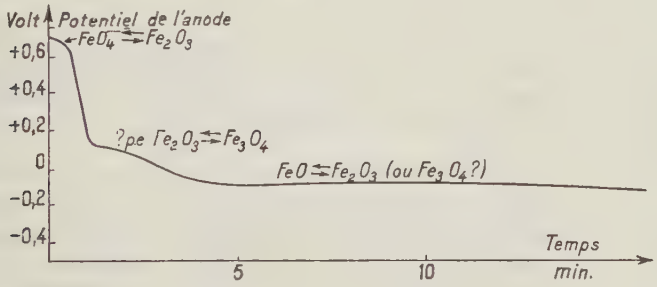


Fig. 19. — Décharge de l'anode en fer déposé sur platine.

J'ai d'abord essayé, mais sans succès, de prendre comme anode un élément de plaque négative en fer d'un accumulateur nickel-soude et de le recouvrir d'hydroxyde obtenu par précipitation à partir du sulfate ferreux (Un tel hydroxyde est en réalité de l'hydroxyde ferrique par suite de l'oxydation immédiate à l'air de l'hydroxyde ferreux). A part une chute initiale très brusque les courbes de décharge obtenues décroissent régulièrement sans autre singularité. Les intensités de décharge utilisées dans ce cas sont de quelques milliampères.

Dans l'espoir que les singularités éventuelles de la courbe se préciseraient pour de faibles intensités de décharge, comme cela se produit pour le nickel, j'ai ensuite utilisé des intensités de quelques 1/100 de milliampère, avec une anode constituée par un dépôt électrolytique de fer sur un fil de platine et préalablement oxydée par un hypochlorite.

La figure 19 donne la forme des courbes obtenues dans la potasse 6N. On a porté directement en ordonnées le potentiel de l'anode par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La courbe ressemble tout à fait à celle donnée par l'hydroxyde mais on y voit apparaître un palier court mais net correspondant à un potentiel de + 0,65 volt environ ainsi qu'un point d'inflexion au potentiel de + 0,10 volt. Enfin le palier final correspond à un potentiel de — 0,20 volt environ.

On trouve dans la littérature le potentiel d'oxydo-réduction des ferrates, FeO_4K_2 par exemple, correspondant à l'équilibre :

$$2FeO_4^{--} + 10H^+ + 6e \rightleftarrows Fe_2O_3 + 5H_2O \qquad E_0 = 0{,}6 \text{ à } 0{,}7 \text{ volt.}$$

C'est évidemment à un tel équilibre qu'il faut attribuer le palier que j'ai obtenu à 0,65 volt. *Le ferrate se forme donc par électrolyse en solution alcaline comme le manganate.*

D'autre part l'oxydation chimique de l'anode amène toujours son potentiel au niveau du palier inférieur. Il en résulte que ce palier correspond à l'équilibre : $FeO \rightleftarrows Fe_2O_3$ (ou Fe_3O_4 ?). Le potentiel trouvé — 0,20 volt est d'ailleurs exactement celui donné dans les tables pour cet équilibre.

Par contre le point d'inflexion intermédiaire ($E_0 = 0{,}10$ volt) ne peut être attribué à aucune réaction signalée dans la littérature. Est-il dû à l'existence d'un peroxyde du fer tel que FeO_2 ? Ou plutôt, indique-t-il le passage par l'oxyde salin Fe_3O_4, le dernier palier correspondant à l'équilibre $Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO$? Je n'ai pu le déterminer.

E. — Conclusion générale des chapitres IV et V

En résumé, la méthode de Rollet et l'application que j'en ai faite pour le nickel, le cobalt, le manganèse et le fer permet :

a) de mettre en évidence la formation d'oxydes définis au cours de l'oxydation anodique, ou chimique, même en très petites quantités ;

b) de déterminer la formule des oxydes préparés par électrolyse, si on connaît celle des peroxydes préparés chimiquement (cas du cobalt, du manganèse) ou inversement (cas du nickel).

Elle paraît susceptible d'une assez grande généralité pour l'étude de la peroxydation des oxydes métalliques.

Dans le cas particulier étudié ici, elle démontre l'existence des mêmes degrés d'oxydation pour les quatre métaux, à l'exception du bioxyde pour le nickel (et le fer ?) et des peroxydes correspondant aux manganates et aux ferrates pour le nickel et le cobalt.

Complétant donc les données de l'analyse chimique elle permet de dresser le tableau suivant, où sont indiqués les produits de l'oxydation de $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, et $Fe(OH)_2$ par différents oxydants. Dans les cas où ces produits ne correspondent pas aux prévisions de la théorie des potentiels d'oxydo-réduction, ils sont écrits en italique tandis que le corps qui devrait normalement se former est indiqué dans la même case entre parenthèses. Nous avons déjà dit que ces divergences s'expliquaient par la lenteur des réactions.

Oxydant	$Ni(OH)_2$	$CO(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
$S_2O_8Na_2$	Ni_2O_3(+NiO_2 ?)	$Co_2O_3 + CoO_2$	*MnO_2*(MnO_4^{--}) MnO_4^{--} avec catal.	Fe_2O_3
ClONa	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
BrONa	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
IONa	εNi_3O_4	*id.*	*id.*	*id.*
IO_4Na	εNi_2O_3	?		*id.*
MnO_4K	*id.*	*id.*	MnO_2	*id.*
O_2 (air)	*Rien* (Ni_3O_4)	*Co_3O_4*(+ *Co_2O_3* ?) (Co_2O_3)	*Mn_2O_3*(+ *MnO_2* ?) (MnO_4^{--})	*id.*
O_3	ε*Ni_3O_4*(Ni_2O_3)			*id.*
H_2O_2	εNi_3O_4	$Co_3O_4 + Co_2O_3$	MnO_2	*id.*
Oxydation anodique	Ni_2O_3	CoO_2	MnO_4^{--}	FeO_4^{--}

εNi_3O_4 signifie : très petite quantité de Ni_3O_4.

CHAPITRE VI

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE COMPARÉE DE L'OXYDATION DES HYDROXYDES NICKELEUX, COBALTEUX, MANGANEUX ET FERREUX

La méthode calorimétrique simplifiée décrite dans ce chapitre et appliquée au cas particulier qui nous intéresse a été préconisée d'abord par Dutoit et Grobet (57), puis par Mondain-Monval et Paris (58). Elle a été appliquée récemment par Rivenq (59) à l'étude de la formation de quelques persels par action de l'eau oxygénée. L'appareillage, très simple, comporte un vase Dewar servant de calorimètre dans lequel plonge un agitateur mécanique et un thermomètre sensible permettant d'apprécier avec exactitude le 1/5o de degré. Une précision supérieure serait d'ailleurs illusoire par suite des irrégularités de température. A intervalles de temps réguliers (de 3o secondes à 10 minutes) on verse des quantités égales (1 à 2 cm^3) de réactif A contenu dans une burette, dans un certain volume de substance B introduite dans le Dewar. En même temps on note la température lue sur le thermomètre. Les résultats sont représentés graphiquement en portant en ordonnées les variations de température ΔT et en abscisses les quantités de réactif A correspondantes. On obtient ainsi une courbe pouvant présenter des points anguleux ou des maxima qui permettent de situer la fin des réactions qui se sont produites. On en déduit la composition des produits qui prennent ainsi naissance.

Les élévations de température restent toujours faibles (inférieures à 3° et le plus souvent à 1°). Dans ces conditions, quand on opère à température ordinaire (cas général) il n'y a pas lieu de prendre de précautions spéciales pour calorifuger la burette contenant A, les variations de ΔT dues à la différence de température entre A et B étant négligeables et n'introduisant de toute façon aucune nouvelle discontinuité ou maximum dans la courbe. Si on opère à température notablement différente de la température ordinaire (par exemple à 5° ou 3o°) on peut soit calorifuger la burette comme l'ont fait les auteurs précédents, soit plus simplement mesurer la température de A et par un calcul calorimétrique immédiat en déduire la correction à effectuer sur le ΔT mesuré. C'est cette dernière solution que j'ai adoptée.

Voici les résultats obtenus avec les oxydants dont l'action a été étudiée par l'analyse chimique aux chapitres II et III.

A. — Action d'un persulfate alcalin sur les hydroxydes nickeleux, cobalteux, manganeux et ferreux

Rivenq (59) a déjà signalé que l'ordre dans lequel on ajoute les réactifs n'est pas indifférent. On peut très bien obtenir une courbe continue sans singularité ni maximum en versant A dans B et au contraire une courbe à maximum en versant B dans A.

J'ai donc d'abord cherché l'ordre à adopter. Pour toutes mes expériences, j'ai utilisé une solution d'un sel des métaux étudiés contenant de 10 à 20 grammes de métal par litre. J'ai aussi vérifié que les résultats sont identiques avec une solution de sulfate, chlorure ou nitrate.

Première méthode. — 100 cm^3 de la solution métallique sont versés dans le Dewar et on ajoute goutte à goutte une solution de soude préalablement décarbonatée. La précipitation de l'hydroxyde dégage de la chaleur. Les courbes d'échauffement correspondantes présentent un point anguleux extrêmement net, indiquant la fin de cette précipitation. Pour le nickel, en particulier, elles montrent que, dans les conditions de pH où j'opère la réaction se termine avant que l'on ait ajouté la quantité théorique de 2 molécules de soude par atome de métal, ce qui s'explique par la précipitation d'un sel basique. On ajoute donc encore un peu de soude après le point anguleux de façon que tout le nickel puisse passer à l'état d'hydroxyde. Dans cette suspension alcaline d'hydroxyde nickeleux, on verse une solution d'un persulfate alcalin, l'intervalle de temps entre chaque addition d'oxydant étant de 2 minutes. Le dégagement de chaleur est très régulier et se poursuit indéfiniment. La variation dans la pente de la courbe ne suffit pas pour permettre de situer la fin d'une réaction avec précision. Elle se produit toutefois approximativement quand on a ajouté 1/2 atome d'oxygène actif par atome de nickel, ce qui suggère la formation quantitative du sesquioxyde Ni_2O_3. Ce dégagement de chaleur indéfini n'est d'ailleurs pas surprenant, car l'étude chimique de la réaction (Chap. II, p 533) nous a montré que les peroxydes de nickel catalysent la décomposition des persulfates par un mécanisme que nous avons indiqué (p. 557, 2°). Quand l'oxydation de l'hydroxyde nickeleux à l'état de sesquioxyde est terminée, c'est la chaleur de décomposition du persulfate que l'on continue à enregistrer.

La remarque suivante permet de pallier cet inconvénient : tandis que l'oxydation de $Ni(OH)_2$ en sesquioxyde est pratiquement instantanée, la décomposition catalytique du persulfate est lente. Si donc on note l'élévation de température pendant les 15 premières secondes

de chaque intervalle, on obtient une courbe qui correspond pratiquement à l'oxydation de $Ni(OH)_2$. On constate alors que le dégagement de chaleur, c'est-à-dire la réaction est terminée quand on a ajouté une quantité d'oxydant correspondant à O/Ni = 0,5. C'est donc bien le sesquioxyde qui se forme quantitativement.

Ce résultat est confirmé par une expérience identique mais faite sans excès de soude libre. Dans ces conditions, en effet, la décomposition catalytique du persulfate devient très lente et n'a pratiquement plus lieu, ce qui indiquerait que le bioxyde NiO_2, intermédiaire dans cette décomposition, ne se forme pas. La courbe obtenue alors directement présente bien un maximum correspondant à un sesquioxyde Ni_2O_3.

Néanmoins, les résultats obtenus avec cette technique sont peu satisfaisants, ce qui m'a conduit à verser le sel du métal étudié dans une solution alcaline de persulfate, comme il est indiqué ci-après.

Deuxième méthode. — Dans le vase de Dewar on verse un gros excès de soude décarbonatée (100 cm^3 N), puis le persulfate et on ajoute

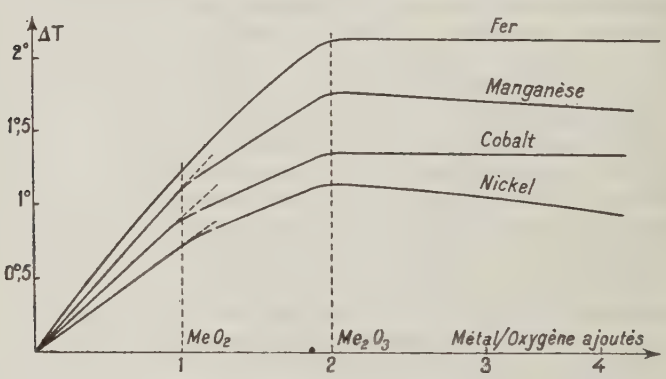


Fig. 20.

centimètre cube par centimètre cube le sel du métal. Le pH reste donc voisin de 14. Le dégagement de chaleur provenant de la précipitation de l'hydroxyde est régulier et ne peut influer sur les singularités éventuelles de la courbe.

La figure 20 donne la forme de ces courbes pour le nickel, le cobalt, le manganèse et le fer. Elles ont été rendues comparables en portant en abscisses le rapport : atomes de métal ajoutés par atome d'oxygène actif, et en utilisant des quantités égales d'oxydant (20 cc. de persulfate 0,05 N).

A l'exception du fer, ces courbes présentent toutes l'aspect suivant :

elles sont d'abord parfaitement rectilignes, puis s'incurvent, passent par un maximum et décroissent ensuite régulièrement. Pour le fer au contraire, on ne distingue nettement qu'un maximum. Dans tous les cas le maximum correspond à un rapport métal/oxygène actif égal à 2, ce qui démontre la formation quantitative des sesquioxydes Ni_2O_3, Co_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3 et confirme ainsi le résultat obtenu par la première technique.

Sauf peut-être pour le cobalt la forme des courbes ne permettrait pas d'autres conclusions si l'oxydation de l'hydroxyde manganeux n'avait pas été étudiée chimiquement. On sait depuis longtemps et je l'ai vérifié moi-même (voir p. 552, B) que l'oxydation de cet hydroxyde par un persulfate alcalin comme d'ailleurs par un hypochlorite ou hypobromite conduit en l'absence de catalyseur au bioxyde MnO_2, bioxyde à fonction acide susceptible de réagir sur une molécule d'oxyde divalent en donnant le sesquioxyde $Mn_2O_3 = MnO_2, MnO$ à la fois salin et basique. La réaction va même plus loin par combinaison à une nouvelle molécule de protoxyde ce qui conduit à un autre oxyde salin $Mn_3O_4 = MnO_2, 2MnO$. Or on constate que la courbe d'échauffement relative au manganèse d'abord parfaitement rectiligne s'incurve précisément pour une quantité de sel manganeux ajoutée telle que le rapport : métal/oxygène actif soit égal à 1, ce qui correspond à la formule du bioxyde MnO_2. Sur la seconde partie de la courbe on a la réaction $MnO_2 + Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3, xH_2O$, réaction qui se termine au maximum par la formation quantitative de Mn_2O_3. Quant à Mn_3O_4 aucune singularité de la courbe ne décèle sa formation qui ne met sans doute en jeu que de faibles quantités de chaleur.

L'analogie absolue des courbes relatives au nickel, cobalt et manganèse nous autorise à concevoir l'oxydation des hydroxydes nickeleux et cobalteux de la même façon que celle de l'hydroxyde manganeux :

Par addition d'un sel de nickel ou de cobalt à une solution alcaline de persulfate de sodium, l'oxydation se poursuit d'abord jusqu'au bioxyde NiO_2 ou CoO_2. Ce dernier réagit sur l'excès d'hydroxyde divalent qui précipite ensuite en donnant le sesquioxyde Ni_2O_3 ou Co_2O_3 qui apparaît ainsi comme un oxyde salin. On sait qu'il est aussi basique pour le cobalt (existence du sulfate cobaltique $(SO_4)_3Co_2$) comme pour le manganèse (existence de sels manganiques).

Rappelons enfin que l'analyse chimique (Chap. II) nous a montré l'existence de l'oxyde salin Ni_3O_4 formé par voie humide complétant ainsi l'analogie entre les trois métaux.

Le bioxyde NiO_2 ainsi mis en évidence est très oxydant, donc très instable puisqu'il oxyde l'eau. L'analyse chimique n'a pu le mettre en évidence. Mais ici l'expérience est disposée de telle façon que le bioxyde se trouve presque immédiatement en présence d'un excès de protoxyde avec lequel il se combine. Il n'a donc pas le temps de se

décomposer et il n'est pas surprenant que sa formation se traduise par une singularité de la courbe d'échauffement.

Pour le fer on ne peut conclure avec certitude. La courbe calorimétrique en effet ne présente pas un changement de pente assez net pour Fe/O = 1 pour permettre de supposer la formation intermédiaire d'un bioxyde. Notons ici que, pour expliquer le mécanisme de certaines réactions, on admet l'existence de peroxydes de fer : FeO_2, Fe_2O_5, et même FeO_3 (60). Pellini et Meneghini (61) auraient préparé en particulier le bioxyde hydraté par action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde ferreux en suspension alcoolique. Nous voyons que rien dans les expériences décrites ici ne permet de confirmer ou d'infirmer une telle hypothèse.

Remarques :

I. — Dans le cas du fer une difficulté provient de l'oxydation à l'air des sels ferreux, la présence de sels ferriques étant évidemment gênante. Le sel de Mohr ne pouvait être utilisé, l'ammoniaque en présence d'oxydant risquant d'introduire des erreurs importantes. J'ai donc utilisé du sulfate ferreux ordinaire. La solution étant faite, le sulfate ferrique est réduit par du sulfite de sodium en léger excès, cet excès étant détruit par de l'acide sulfurique dilué sous le vide de la trompe à eau qui provoque le dégagement de l'anhydride sulfureux. On obtient ainsi une solution ferreuse parfaitement exempte de sels ferriques. Il est sans importance que cette solution soit légèrement acide puisqu'elle est ajoutée à un grand excès de soude ; le dégagement de chaleur correspondant à la neutralisation est très faible par rapport à celui dû à l'oxydation et de toutes façons continu. Le fer ferreux de la solution ainsi préparée est titré au permanganate.

II. — Une difficulté expérimentale analogue provient de l'oxydation par l'air en cours d'expérience de l'hydroxyde ferreux ou manganeux qui précipite. On y pare aisément en faisant barboter dans le contenu du vase Dewar un courant de gaz inerte, azote par exemple, débarrassé d'oxygène.

B. — Action d'un hypochlorite ou hypobromite alcalin sur les hydroxydes nickeleux, cobalteux, manganeux et ferreux

Là encore j'ai commencé par rechercher s'il valait mieux verser l'oxydant sur l'hydroxyde ou, au contraire, le sel métallique dans la solution alcaline de l'oxydant.

Les courbes d'échauffement obtenues pour le nickel par la première méthode présentent avec l'hypochlorite un changement de pente assez net correspondant à la formation d'un sesquioxyde Ni_2O_3, mais la courbe relative à l'hypobromite est sensiblement continue. Le fait est encore ici dû à la décomposition catalytique de l'excès d'oxydant au contact du peroxyde métallique, décomposition fortement exother-

mique. J'ai donc adopté la seconde technique en mettant dans le Dewar l'oxydant avec un gros excès de soude décarbonatée et en y ajoutant de 2 minutes en 2 minutes, à température ordinaire, le sel du métal étudié.

Pour le nickel les résultats ne sont pas très nets ; la formation de sesquioxyde Ni_2O_3 ne se traduit que par une incurvation de la courbe qui est d'abord parfaitement rectiligne.

Pour le cobalt, le manganèse et le fer, par contre, les courbes présentent toutes un maximum très net correspondant à la formation des sesquioxydes Co_2O_3, Mn_2O_3 *et* Fe_2O_3.

La formation d'un bioxyde n'apparaît pas sur ces courbes, ce qui naturellement n'exclut pas son existence.

C. — Action de l'eau oxygénée sur les hydroxydes nickeleux, cobalteux, manganeux et ferreux

Comme nous l'avons vu ci-dessus, on a généralement admis jusqu'ici que l'eau oxygénée est sans action sur l'hydroxyde nickeleux, transforme les hydroxydes cobalteux et ferreux en sesquioxydes et l'hydroxyde manganeux en bioxyde. La réalité est beaucoup plus complexe, ainsi qu'il résulte des analyses décrites aux chapitres II, III, IV et V. L'eau oxygénée oxyde partiellement les hydroxydes nickeleux et cobalteux à l'état de sesquioxydes (presque pas dans le cas du nickel, presque complètement dans le cas du cobalt). De plus la faible proportion d'oxyde salin Ni_3O_4 formé n'explique pas que l'analyse chimique indique un rapport O/Ni de 1,3, pouvant même atteindre d'après Pellini et Meneghini (9) 1,92. Nous avons dit que ces auteurs l'attribuent à la formation d'un bioxyde NiO_2 qui n'est peut-être d'ailleurs qu'un composé d'addition NiO, H_2O_2.

D'autre part l'oxydation de l'hydroxyde manganeux à l'état de bioxyde n'est pas sans présenter quelques obscurités. Bien que la valeur des potentiels d'oxydo-réduction correspondant indique que la réaction doit être totale, l'analyse du produit obtenu révèle en général un léger déficit en oxygène, déficit que l'on attribue à l'adsorption d'hydroxyde manganeux par le précipité.

Enfin nous avons signalé page 588 que Pellini et Meneghini auraient préparé un bioxyde de fer hydraté par action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde ferreux.

Dans ces conditions l'étude calorimétrique de ces réactions paraissait indiquée. Voici les résultats obtenus :

1° L'addition d'eau oxygénée à une suspension alcaline de l'hydroxyde métallique ne donne qu'une courbe continue avec un dégagement de chaleur se poursuivant indéfiniment. On n'obtient de même qu'une courbe sans singularité par addition de soude à un mélange des solutions de sulfates métalliques et d'eau oxygénée. On

doit là encore verser la solution saline dans le mélange eau oxygénée-soude.

2° *Cas du nickel, du cobalt et du manganèse.* — Un grand nombre d'expériences faites à différentes températures et notamment au voisinage de 0°, dans l'espoir de mettre en évidence un composé instable, ne m'ont donné que des résultats discordants. En général on obtient une courbe d'échauffement à maximum, mais ce maximum est variable et ne correspond à aucune formule définie. Dans le cas du manganèse, toutefois, à condition d'opérer vers 15° et de verser le sel manganeux de minute en minute, on observe un point anguleux très net correspondant à la formule du bioxyde MnO_2. On observe de même avec l'hydroxyde nickeleux un point anguleux mais seulement au-dessous de 10° et si on opère assez rapidement. Il correspond alors à une molécule de H_2O_2 par atome de nickel. La couleur du précipité ne différant pas de celle de $Ni(OH)_2$, on est tenté d'y voir un composé d'addition instable NiO, H_2O_2 du type perhydroxyde, dont on connaît d'autres exemples. Malheureusement l'irrégularité des résultats ne permet aucune conclusion certaine.

3° *Cas du fer.* — Alors que les trois métaux précédemment étudiés se comportent, à quelques variantes près, de façon identique, le fer s'en distingue complètement. *Quelles que soient les conditions expérimentales, on obtient toujours un seul point anguleux très net correspondant à la formule du sesquioxyde* Fe_2O_3. C'est bien le résultat donné par l'analyse chimique.

Résumé du chapitre VI

En résumé la méthode calorimétrique décrite dans ce chapitre m'a permis de mettre en évidence la formation successive des bioxydes NiO_2, CoO_2, MnO_2 et des sesquioxydes Ni_2O_3, Co_2O_3, Mn_2O_3 par addition d'un sel métallique à une solution alcaline de persulfate à pH 14. Les sesquioxydes seuls se manifestent dans l'oxydation par un hypochlorite ou hypobromite alcalin. L'analogie dans l'action de l'eau oxygénée sur les hydroxydes nickeleux et cobalteux apparaît bien : il n'y a pas formation quantitative d'un peroxyde défini. On peut supposer la formation d'un composé d'addition du type perhydroxyde, au moins pour le nickel. L'action du même oxydant sur les hydroxydes manganeux et ferreux conduit respectivement au bioxyde MnO_2 et au sesquioxyde Fe_2O_3 dans les mêmes conditions de pH. La formation d'oxydes salins du type Me_3O_4 ne se manifeste par aucune singularité des courbes. Enfin aucun degré d'oxydation du fer supérieur à Fe_2O_3 n'a pu être mis en évidence.

On voit donc que la méthode qui avait déjà été utilisée avec succès pour l'étude de réactions d'oxydation en milieu liquide, se prête également bien au cas où l'une des substances réagissantes est solide.

CHAPITRE VII

ÉTUDE AUX RAYONS X DES PEROXYDES DE NICKEL PRÉPARÉS PAR VOIE HUMIDE

Nous avons dit dans l'introduction que les spectres X de poudre obtenus jusqu'ici pour des peroxydes de nickel préparés par voie humide ne contenaient en général outre les raies de l'oxyde ou hydroxyde divalent que certaines raies très floues et dépendant d'ailleurs des conditions de préparation. J'ai pensé que ces différences pouvaient provenir du fait que les peroxydes étudiés étaient mal définis chimiquement. L'analyse chimique m'ayant permis de caractériser deux peroxydes, Ni_3O_4 et Ni_2O_3 et d'en déterminer les conditions de préparation j'ai pu, à la différence des auteurs précédents, travailler sur des composés bien définis, et parfaitement stables au moins en ce qui concerne l'oxyde salin, car nous avons vu ci-dessus (p. 557, 2°) que la décomposition du sesquioxyde, pratiquement nulle à température ordinaire, existe néanmoins. Quant au bioxyde NiO_2 dont beaucoup des expériences exposées ci-dessus suggèrent l'existence, il échappe naturellement à toute recherche de ce genre par suite de son instabilité.

Une telle étude nécessite la connaissance des spectres X de l'oxyde NiO et de l'hydroxyde divalent $Ni(OH)_2$. L'hydroxyde est préparé pur et exempt d'alcalis par la méthode de Teichmann (62) qui consiste à dissoudre le précipité d'hydroxyde mêlé d'alcali dans l'ammoniaque et à le reprécipiter par ébullition puis à le sécher vers 120°. L'oxyde NiO s'obtient par chauffage de cet hydroxyde au delà de 360° d'après Huttig et Peters (63).

1° *Spectres de* NiO *et* $Ni(OH)_2$. — La figure 21, planche I, donne le spectre de l'hydroxyde divalent préparé comme indiqué ci-dessus. Il est parfaitement identique à celui obtenu par Natta (64) puis Natta et Passerini (65) et indique d'après ces auteurs la structure holoédrique du système rhomboédrique.

Pour contrôler la transformation par chauffage de l'hydroxyde en oxyde anhydre NiO, j'ai chauffé pendant un temps constant : 24 heures, cet hydroxyde à des températures de 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400°, 500° et 1 000° et pris le spectrogramme X de poudre des produits obtenus. La figure 21 donne ces spectres. On peut y suivre le passage de l'hydroxyde rhomboédrique en oxyde cubique.

On voit que la transformation est totale à 250° tandis que Huttig et Peters (63), tout en indiquant bien qu'elle commence à 230°, ajoutent que l'eau n'est complètement éliminée qu'au delà de 350°. Les deux résultats ne sont d'ailleurs peut-être pas contradictoires : il se peut en effet que l'oxyde NiO formé quantitativement dès 250° retienne de l'eau par adsorption jusqu'à une température très supérieure. On notera en outre le fait que la finesse des raies de NiO croît avec la température de calcination de l'oxyde.

2° *Spectre de* Ni_3O_4. — L'oxyde salin est préparé comme il a été indiqué au chapitre II par la méthode de Liebig. Après quelques heures, le précipité est décanté, lavé et conservé en suspension dans l'eau. On en filtre sur creuset de Gooch un petite quantité au moment où l'on veut en prendre le spectre. La figure 22, planche II, donne les clichés obtenus pour deux échantillons conservés respectivement 3 et 16 mois en suspension, ainsi que ceux de NiO et $Ni)OH)_2$ à titre de comparaison.

Elle montre que :

a) *Au moment de la précipitation l'oxyde salin est amorphe et le reste assez longtemps ;*

b) *Une raie extrêmement floue commence à apparaître au bout de 3 mois. Puis elle se renforce peu à peu en même temps que d'autres apparaissent et finalement on obtient un spectre composé de raies assez nettes, bien distinct de ceux de l'oxyde ou hydroxyde divalent.* On voit qu'il s'agit bien d'un composé défini cristallisant lentement quand on le maintient plusieurs mois en solution aqueuse. Contrairement à ce que Natta et Strada (66) puis Hendricks et Albrecht (67) ont constaté pour l'oxyde salin de cobalt Co_3O_4 ce spectre ne révèle pas une structure de spinelle.

3° *Spectre de* Ni_2O_3. — Le sesquioxyde préparé par la méthode de Liebig est décanté, lavé et conservé en suspension dans l'eau. Des échantillons en sont prélevés de temps en temps pour être soumis à l'analyse aux rayons X après filtration sur Gooch.

Comme pour l'oxyde salin, aucune raie n'apparaît au moment de la précipitation. Au bout de plusieurs mois des raies floues deviennent visibles en même temps qu'apparaissent certaines raies de NiO et $Ni(OH)_2$. Mais on constate alors que le spectre total ainsi obtenu est identique à celui fourni par l'oxyde salin Ni_3O_4, résultat dû à la décomposition de Ni_2O_3. Cette décomposition, très lente et même pratiquement nulle pour un peroxyde pur préparé dans les conditions indiquées au chapitre II, existe néanmoins conformément aux valeurs correspondantes des potentiels d'oxydo-réduction, et est notablement accélérée par la filtration, fait déjà constaté par Metzl (34) pour le bioxyde de cobalt.

4° *Action de l'oxygène à chaud sur* NiO. — Nous avons dit dans l'introduction quelle incertitude règne encore sur cette question. Pour tenter de la lever, j'ai chauffé dans l'oxygène pendant 3 heures de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$. plus réactif que l'oxyde NiO calciné, à des températures de 200°, 300°, 350° et 420° et pris les spectres de poudre correspondants. On voit alors que, en accord avec les résultats de Foote et Smith (30) et contrairement à ceux de Wohler et Balz (29), aucune modification du réseau cristallin n'est apparente à ces températures. On constate seulement entre 200° et 300° le passage déjà signalé de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ à l'oxyde NiO. Remarquons d'ailleurs que cela n'exclut pas l'adsorption d'oxygène par NiO à chaud.

5° *Action de l'ozone à température ordinaire sur* $Ni(OH)_2$. — Un courant d'oxygène ozonisé à 5 o/o de O_3 environ passe à température ordinaire pendant 2 heures sur de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ ou de l'oxyde NiO. Les spectres obtenus après ce traitement ne diffèrent en rien des spectres de $Ni(OH)_2$ et NiO respectivement. Le noircissement immédiat constaté sur $Ni(OH)_2$ et déjà signalé p. 545, G, ne correspond à aucune modification visible du réseau cristallin. Nous avons vu pourtant que l'étude potentiométrique semble indiquer la formation d'une proportion extrêmement faible d'oxyde salin Ni_3O_4, formation qui reste très superficielle et ne suffit sans doute pas à modifier le spectre de l'ensemble.

En résumé, l'étude des spectres de poudres des peroxydes de nickel montre que *seul l'oxyde salin* Ni_3O_4 *possède un spectre bien caractérisé qui d'ailleurs n'apparaît qu'après un séjour prolongé en suspension aqueuse*. Ce n'est pas un spinelle.

L'état cristallin du sesquioxyde Ni_2O_3 et *a fortiori* du bioxyde NiO_2 n'a pu être déterminé dans les conditions où j'ai opéré par suite de l'instabilité de ces oxydes.

APPENDICE

PRÉPARATION DE SULFATE DE NICKEL PUR EXEMPT DE COBALT A PARTIR D'UN ALLIAGE QUELCONQUE DE NICKEL

Le procédé comporte les opérations suivantes :

1° Dissolution sulfo-nitrique de l'alliage (ou simplement nitrique si l'on n'a pas à traiter un ferro-chrome au nickel) qui élimine l'étain, le molybdène, le tungstène et le titane à l'état d'oxydes ;

2° Neutralisation de l'excès d'acide par le carbonate de calcium à froid qui précipite par hydrolyse le fer, le chrome et l'aluminium. L'opération ne peut se faire à chaud sans perte importante en nickel qu'il est impossible d'éviter ;

3° Traitement du filtrat par le cyanure de potassium en quantité calculée qui précipite le plomb et le magnésium puis par le sulfure de potassium qui précipite quantitativement le zinc et le cadmium et presque complètement le manganèse. Aucun autre complexe du nickel ne dissimule l'ion Ni^{++} aux sulfures alcalins. De toutes les méthodes proposées jusqu'ici pour la séparation Zn-Ni et qui encombrent encore les traités d'analyse, seuls doivent être retenus l'emploi de la diméthylglyoxime, parfait pour le traitement de petites quantités de produits et la précipitation à l'état de sulfure soit par la technique ci-dessus, soit par l'hydrogène sulfuré en milieu de *p*H contrôlé ;

4° Oxydation de la solution par l'hypochlorite de sodium qui précipite le nickel et le cuivre tandis que le cobalt reste en solution ;

5° Dissolution du précipité dans l'acide sulfurique dilué et électrolyse sous 2 volts. Le cuivre se dépose à la cathode, le manganèse à l'anode sous forme de bioxyde ; le nickel reste en solution.

Par cristallisation on obtient $SO_4Ni, 7H_2O$ *avec un rendement de 100 o/o en nickel.*

Bien entendu, dans les cas particuliers que j'ai eu à traiter pratiquement, la méthode se simplifie considérablement, une ou deux seulement des opérations 2°, 3°, 4° ou 5° restant à effectuer.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans ce travail, j'ai étudié par différentes méthodes chimiques ou physiques l'oxydation par voie humide de l'hydroxyde nickeleux et je l'ai comparée à celles des hydroxydes cobalteux, manganeux et ferreux dans les mêmes conditions expérimentales. Toutes les méthodes utilisées m'ont donné des résultats concordants. En particulier, j'ai établi les faits suivants :

1° Deux peroxydes de nickel sont bien définis. Ce sont l'oxyde salin Ni_3O_4 et le sesquioxyde Ni_2O_3. On peut les obtenir l'un et l'autre en versant une solution d'un sel quelconque de nickel dans la quantité théorique de persulfate, d'hypochlorite ou d'hypobromite alcalin à pH 14.

2° Le cobalt, le manganèse et le fer se comportent de façon absolument identique au nickel, les composés du type Me_3O_4 et Me_2O_3 prenant naissance dans les mêmes conditions, mais à l'abri de l'air. Les circonstances de formation des bioxydes CoO_2 et MnO_2 ont été précisées.

3° Par contre le bioxyde de nickel NiO_2 échappe à toute tentative de caractérisation analytique. Seule la méthode calorimétrique en suggère l'existence, complétant ainsi l'analogie entre nickel, cobalt et manganèse. Pour le fer, ce degré d'oxydation n'a pu être mis en évidence.

4° Les divergences entre les auteurs antérieurs concernant la stabilité des peroxydes de nickel qu'ils décrivent tiennent aux différences dans le mode opératoire. Si on verse le sel de nickel dans la solution alcaline de l'oxydant, on obtient un sesquioxyde stable ou du moins ne se décomposant que très lentement ; il est instable au contraire si on verse l'oxydant sur l'hydroxyde nickeleux déjà précipité. Quant à l'oxyde salin il est toujours stable.

5° Un certain nombre d'autres oxydants moins énergiques (eau oxygénée, ozone, permanganate ou periodate alcalin) sont décomposés catalytiquement par l'hydroxyde nickeleux sans paraître avoir d'action sur lui. En réalité ils l'oxydent tous partiellement en donnant suivant le cas une très faible proportion d'oxyde salin ou de sesquioxyde ce qui explique leur décomposition.

6° Tous ces résultats sont en très bon accord avec ceux prévus par la théorie des potentiels d'oxydo-réduction.

7° La méthode électrochimique de Rollet et l'application que j'en ai faite semblent susceptibles d'une certaine généralité. Outre les degrés d'oxydation déjà signalés, elle montre la formation par oxydation anodique à pH 14 des manganates et ferrates alcalins.

8° Enfin la méthode calorimétrique de Mondain-Monval donne également des résultats concordants. Comme nous venons de le dire, elle est en outre la seule qui mette en évidence le bioxyde de nickel.

9° Le spectre X de poudre de l'oxyde salin de nickel ne comprend qu'un petit nombre de raies faibles, mais nettement distinctes des raies de l'hydroxyde ou de l'oxyde divalent. Ces raies invisibles au moment de la précipitation, se renforcent peu à peu si l'oxyde salin est maintenu plusieurs mois en suspension aqueuse. Il est impossible d'obtenir par la même méthode un spectre pour le sesquioxyde à cause de sa lente décomposition dans l'eau.

Au total, toutes les méthodes essayées font ressortir la très grande analogie de propriétés entre nickel, cobalt et manganèse tandis que le fer se distingue plus nettement des trois métaux précédents.

BIBLIOGRAPHIE

1. Wicke. — *Jber.* (1865), 267.
2. Wernicke. — *Ann.*, **141** (1870), 120.
3. Carnot. — *C. R.*, **108** (1889), 610.
4. Wœchter. — *J. Prakt. Chem.*, **30** (1848), 321.
5. Delfs. — *Ber.*, **12** (1879), 2182.
6. Schrœder. — *Chem. Zent.*, **1** (1890), 931.
7. Bellucci et Clavari. — *Accad. Lincei* [16], **1** (1907), 647.
8. Vaubel. — *Chem. Ztg.*, **46** (1922), 978.
9. Pellini et Meneghini. — *Z. Anorg. Chem.*, **60** (1908), 178.
10. Tanatar. — *Ber.*, **42** (1909), 1516.
11. Tubandt et Riedel. — *Ber.*, **44** (1911), 2565.
12. Moser et Maximovitch. — *Z. Anal. Chem.*, **67** (1925), 140.
13. Le Blanc et Sachse. — *Z. Elektrochemie*, **32** (1926), 204.
14. Le Blanc et Sachse. — *Z. Elektrochemie*, **32** (1926), 58.
15. Le Blanc et Sachse. — *Z. Anorg. Chem.*, **168** (1927), 15.
16. Clark, Astbury et Wick. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1923), 2661.
17. Gallo. — *Ann. Chim. Applicata*, **17** (1927), 535.
18. Howell. — *J. Chem. Soc. London*, **123** (1923), 669 et 1772.
19. Huttig et Peters. — *Z. Anorg. Chem.*, **189** (1930), 190.

20. François et Delwaulle. — *C. R.*, **204** (1937), 1042.
21. François et Delwaulle. — *C. R.*, **205** (1937), 282.
22. Krepelka et Blabodil. — *Coll. Trav. Chim. Tchéco.*, **9** (1937), 497.
23. Dédé et Zieriacks. — *Z. Anal. Chem.*, **124** (1942), 2527.
24. Pesin, Andrieva, Moreno et Schmanzar. — *Chem. Zentr.*, **1** (1943), 1602.
25. Bennett, Clairns et Ott. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1179.
26. Bhatnagar et Bal. — *Quart. J. Indian Chem. Soc.*, **11** (1934), 603.
27. Baubigny. — *C. R.*, **87** (1878), 1082.
28. Richards et Rogers. — *Am. Chem. J.*, **15** (1893), 567.
29. Wohler et Balz. — *Z. Elektrochemie*, **27** (1921), 406.
30. Foote et Smith. — *J. Am. Chem. Soc.*, **30** (1908), 1344.
31. Dudley. — *J. Am. Chem. Soc.*, **18** (1896), 901.
32. Bellucci et Rubegni. — *Gazz. Chim. Ital.*, **37** (1907), 250.
32 *bis*. Bellucci et Rubegni. — *Acc. Lincei*, **15** (1907), 778.
33. Huttner. — *Z. Anorg. Chem.*, **27** (1901), 81.
34. Metzl. — *Z. Anorg. Chem.*, **86** (1914), 358.
35. Syssoyeff. — *Monit. Scient.* [4], **6** (1893), 865.
36. Liebig. — *Ann.*, **65** (1848), 244 ; **87** (1853), 128.
37. Riesenfeld et Haase. — *Z. Anorg. Chem.*, **147** (1925), 188.
38. Jannach et Gottschalk. — *J. Prakt. Chem.* [2], **73** (1906), 497.
39. Peter Fireman. — *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945), 1447.
40. Howell — *J. Chem. Soc. London*, **123** (1923), 65.
41. Pascal. — *Traité de chimie minérale*, **10**, 345 et 346.
42. Gorgeu. — *C. R.*, **108** (1889), 948.
43. Gorgeu. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **1** (1889), 605.
44 Engler et Weisberg. — *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation* (1904), 111.
45. Feitknecht et Marti. — *Helv. Chim. Acta*, **28** (1945), 129.
46. Geloso. — *Ann. Chim.* [10], **6** (1926), 352 ; [10], **7** (1927), 113.
47. Chirnoaga. — *J. Chem. Soc. London*, **129** (1926), 1693.
48. Voir Pellini et Meneghini. — *Z. Anorg. Chem.*, **60** (1908), 178. Introduction.
49. Treadwell. — *Traité d'analyse*, trad. franç , **2** (1912), 580.
50 Rollet. — *C. R.*, **186** (1928), 748.
51. Rollet. — *Ann. Chim.* [10], **13** (1930), 223.
52. Zedner. — *Z. Elektrochemie*, **11** (1905), 809 ; **12** (1906), 463 ; **13** (1907), 752.
53. Foerster. *a*) — *Elektrochemie wasseriger Lösungen*, 133.
b) *Z. Elektrochemie*, **13** (1907), 414 et **14** (1908), 285.
54. Grube et Dobtsch. — *Z. Elektrochemie*, **42** (1936), 247.
55. Grube et Feucht. — *Z. Elektrochemie*, **28** (1922), p. 568.
56. Grube et Metzger. — *Z. Elektrochemie*, **29** (1923), 17.
57. Dutoit et Grobet. — *Journ. Chim. Phys.*, **19** (1921), 324.

58. Mondain-Monval et Paris. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1643.
59. Rivenq. — *Bull. Soc. Chim.*, **12** (1945), 283.
60. Pascal. — *Traité de chimie minérale*, **9**, 752.
61. Pellini et Meneghini. — *Z. Anorg. Chem.*, **62** (1909), 203.
62. Teichmann. — *Ann.*, **156** (1870), 17.
63. Huttig et Peters. — *Z. Anorg. Chem.*, **189** (1930), 183.
64. Natta. — *Gazz. Chim. Ital.*, **58** (1928), 344.
65. Natta et Passerini. — *Gazz. Chim. Ital.*, **58** (1928), 597.
66. Natta et Strada. — *Gazz. Chim. Ital.*, **59** (1928), 418.
67. Hendricks et Albrecht. — *Ber.*, **61** (1928), 2153.

Bibliographie mise à jour au 1er juillet 1946.

Nota : Les abréviations utilisées sont celles du *Traité de Chimie Minérale de Pascal*, ou, à défaut celles du *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.*

(*Travail exécuté au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences sous la direction du Prof.* Hackspill).

CONTRIBUTION A LA CINÉTIQUE CHIMIQUE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

Par Mme Dora PESCHANSKI

INTRODUCTION

La partie de la cinétique chimique des systèmes hétérogènes se rapportant à la vitesse de formation d'une phase solide nouvelle sur la surface d'un corps solide primitif par réaction d'addition d'un agent quelconque est un sujet d'actualité. Outre son intérêt purement scientifique, lié à l'éclaircissement des mécanismes des divers types de réactions, la connaissance complète et une juste interprétation de ce phénomène pourraient conduire à des résultats d'un grand intérêt pratique :

1° En nous aidant à trouver des armes contre la corrosion des métaux qui, notamment aux hautes températures (résistances chauffantes), consiste très souvent dans la propagation plus ou moins rapide d'une nouvelle phase solide indésirable formée sur un corps solide primitif, par l'action du milieu ;

2° En nous donnant des éléments d'étude rationnelle et, par suite, de prévision de divers cas de catalyse hétérogène (1).

D'ailleurs, l'étude de ce genre de réactions se développe de deux manières bien distinctes : l'une étant purement empirique, l'autre théorique.

a) Un certain nombre de chercheurs, répondant à l'appel de l'industrie, ont étudié, par exemple, l'influence de la composition sur l'oxydabilité des alliages nickel-chrome (2).

b) D'autres ont tenté d'éclaircir les lois qui régissent ce genre de réactions pour parvenir à leur mécanisme intime.

Ce second mode de recherches exige, tout au moins au début, l'étude expérimentale des cas les plus simples (métaux purs et non alliages), dans des conditions suffisamment contrôlées pour que la reproductibilité soit effective. Jusqu'ici, l'on s'était surtout préoccupé de la vitesse d'attaque d'un métal par un métalloïde, le plus souvent l'oxygène, à température relativement élevée. L'on a ainsi étudié la

vitesse d'oxydation de Fe (33) et (4), Ni (5), (6), Co (7), Cu (5) (8), (9), (10), la vitesse d'halogénation de l'Ag (11), Cu (11), etc.

De nombreux renseignements se dégagent déjà de ces travaux :

a) Selon que le coefficient d'expansion Δ ou rapport des volumes équivalents de l'oxyde et du métal est inférieur ou supérieur à l'unité, la vitesse de la diffusion qui s'établit dans la couche de revêtement par le produit formé n'est pas ou est régulatrice (5), (12).

b) Dans le second cas, le phénomène obéit à la loi ordinaire de Fick (13).

c) Les coefficients de diffusion à l'état solide, à haute température, varient selon une expression analogue à la loi d'Arrhénius pour les vitesses de réactions des systèmes homogènes (14) et il en est donc de même pour le phénomène global hétérogène, ce dont on peut d'ailleurs donner une interprétation quantique (13).

d) En intégrant la loi différentielle de diffusion pour divers types de régimes (plan, cylindrique, sphérique), il est possible de préciser l'influence de la forme géométrique de l'échantillon primitif, dont la surface, offerte à la réaction, peut varier au cours du temps (15).

Dans le présent travail, je rapporte les résultats de mes recherches, effectuées au laboratoire d'Analyses et Mesures chimiques de la Sorbonne de 1937 à 1942 (1) sur la vitesse de neutralisation au voisinage de la température ordinaire, d'acides ou bases organiques solides par le gaz ammoniac ou le gaz chlorhydrique.

Le but poursuivi était donc essentiellement d'examiner si ces phénomènes, ayant lieu à des températures bien plus basses et entre molécules plus complexes que dans les cas étudiés jusqu'ici, étaient encore justiciables des mêmes lois et des mêmes mécanismes. Ce travail offrait de plus la possibilité d'étendre les vérifications expérimentales des lois de M. Valensi (*Comptes rendus*, **201** (1935), 602 ; **202** (1936), 309 ; **202** (1936), 414) sur l'influence géométrique sur la vitesse d'oxydation de métaux, à des nombreux cas nouveaux pour lesquels il eût été précisément difficile de s'assujettir au régime plan, et partant de là, de définir aussi rigoureusement que possible des paramètres de reproductibilité.

En plus de nombreuses expériences d'orientation sur des corps très divers, dont les particularités pratiques seront brièvement décrites plus loin, j'ai étudié et systématisé plus complètement les quatre systèmes suivants :

1° Acide benzoïque solide-ammoniaque (16), (17).
2° Acide succinique solide-ammoniaque (18).
3° β-naphtylamine solide-gaz chlorhydrique (19).
4° Métanitraniline solide-gaz chlorhydrique (20).

(1) La rédaction n'a pu en être terminée qu'en 1946-1947 par suite de ma déportation dans les forteresses allemandes et au camp de Ravensbrück de 1942-1945.

En ce qui concerne le plan d'exposition adopté, le premier chapitre rappelle et commente l'aspect général de la question ;

le second chapitre décrit les méthodes expérimentales ;

le troisième chapitre décrit les essais préliminaires ;

le quatrième chapitre rapporte les résultats obtenus sur les systèmes acides + NH_3 ;

le cinquième chapitre rapporte les résultats obtenus sur les systèmes bases + ClH ;

le sixième chapitre recherche une interprétation théorique applicable à tous ces résultats.

Une conclusion résume enfin les points qui paraissent acquis.

CHAPITRE PREMIER

CARACTÈRES CINÉTIQUES GÉNÉRAUX DES RÉACTIONS $A_{sol.} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol.}$ A COEFFICIENT D'EXPANSION SUPÉRIEUR A L'UNITÉ

1° Formes des isothermes d'absorption selon l'aspect géométrique

Soit en un instant donné t, un corps solide A recouvert d'une couche compacte C du produit de réaction, elle-même en contact avec l'agent gazeux B en sa surface externe (fig. 1). Supposons en première approximation qu'un seul constituant de la phase nouvelle, par exemple le gaz, chemine à travers cette phase dans le sens de O vers Z pour nourrir la phase sous-jacente. La concentration de ce constituant est évidemment variable d'un point à l'autre de la couche transformée, mais on imagine facilement l'existence des surfaces équipotentielles, c'est-à-dire de mêmes concentrations. La quantité du gaz dQ traversant une telle surface durant un temps dt est proportionnelle à cette surface et à la chute de concentration x par unité de longueur c'est-

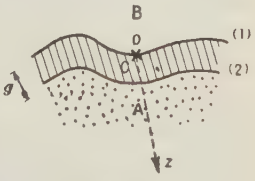


Fig. 1.

à-dire à $\frac{\partial x}{\partial z}$, gradient de cette concentration, suivant la normale OZ à cette surface équipotentielle.

$$\frac{dQ}{dt} = -\mu \frac{\partial x}{\partial z} S. \qquad (1)$$

Le signe moins indique que le déplacement s'effectue vers la concentration décroissante ; μ est le coefficient de diffusion du gaz, c'est-à-dire la quantité de gaz qui, pendant l'unité de temps, traverse l'unité de surface S sous une chute de concentration motrice égale à l'unité par unité de longueur. Ce coefficient qui dépend en principe de la concentration, peut dans notre cas être considéré comme invariable, car le produit C formé est un composé défini, dont l'analyse ne montre pas d'écart par rapport à la formule stœchiométrique. Ce fait permet d'admettre un régime de diffusion, c'est-à-dire que chaque couche du produit transformé recoit à chaque instant la même quantité de gaz de la phase B, qu'elle en cède à la matière non attaquée.

a) Si l'échantillon solide soumis à l'action du gaz est en forme de lame à faces parallèles, la surface S offerte à la réaction est constante ; toutes les surfaces équipotentielles sont alors égales et invariables et ont chacune le même débit à chaque instant. Le gradient est donc lui-même uniforme et égal à un instant donné au rapport de la différence de concentration $(h_1 - h_2)$ du gaz sur les faces interne et externe de la couche formée et de son épaisseur (g) :

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{|h_1 - h_2|}{g} = \frac{H}{g} \qquad (2)$$

(en désignant par H la différence $(h_1 - h_2)$, ou solubilité du gaz dans les conditions physiques données).

Mais dans les conditions sus-mentionnées (parallélisme et égalité de surfaces équipotentielles) l'épaisseur g du produit transformé est elle-même uniforme et égale à :

$$g = \frac{M.Q}{D.S}$$

Q étant toujours évalué en prenant comme unité les masses équivalentes ; M, poids moléculaire, D, densité du produit formé. En remplaçant g par sa valeur dans l'équation (2) on a :

$$\left|\frac{\partial x}{\partial z}\right| = \frac{H.D.S}{M.Q}.$$

En posant cette valeur du gradient dans la formule (1) on a :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\mu HD.S^2}{M.Q}$$

et en intégrant avec la condition d'origine Q = o pour t = o on obtient « la marche de la réaction », c'est-à-dire, la loi liant directement au temps la quantité de gaz absorbé (en unités de masses équivalentes) :

$$Q^2 = \frac{2\mu HD}{M} S^2 t. \qquad (3)$$

La quantité du produit transformé, proportionnelle à la masse du gaz absorbé, est donc proportionnelle à la surface de l'échantillon primitif S et à la racine carrée du temps.

b) Si l'échantillon est filiforme (15), c'est-à-dire se présente comme un cylindre de révolution, les surfaces équipotentielles sont celles des cylindres coaxiaux de rayon r et de surface $S = 2\pi rl$, l étant la longueur.

La loi de Fick s'écrit alors :

$$A = \frac{dQ}{dt} = -\mu \frac{\partial x}{\partial r} . 2\pi rl. \qquad (4)$$

Le gradient $\frac{\partial x}{\partial z}$ n'est plus uniforme, car les surfaces équipotentielles ne sont plus égales (elles deviennent moindres, quand la quantité transformée augmente), mais on peut intégrer l'équation (4) pour un instant donné et en déduire la valeur de x en fonction de r et du débit $\frac{dQ}{dt}$:

$$dx = \frac{A dr}{\mu . 2\pi lr} \qquad x = \frac{A}{2\pi l\mu} \operatorname{Log} r + C^{te}.$$

La constante d'intégration se détermine par les conditions aux limites suivantes :

Pour la concentration x égale à h_2 (équilibre avec le solide), $r = r_2$ (rayon résiduel du corps primitif en cet instant) ; la constante devient :

$$C^{te} = h_2 - \frac{A}{2\pi l\mu} \operatorname{Log} r_2 ;$$

d'où :

$$x = \frac{A}{2\pi l\mu} (\operatorname{Log} r - \operatorname{Log} r_2) + h_2.$$

La concentration x étant égale à la valeur constante h_1 (équilibre

avec le gaz) sur la surface du cylindre pour $r = r_1$ (rayon total acquis par l'échantillon à cet instant), on a :

$$h_1 = \frac{A}{2\pi l\mu} (\text{Log } r_1 - \text{Log } r_2) + h_2.$$

D'où en posant comme plus haut $H = h_1 - h_2$ on a :

$$A = \frac{dQ}{dt} = \frac{2\pi l\mu H}{\text{Log } \frac{r_2}{r_1}} = \frac{2 \times 2\pi l\mu H}{\text{Log } r_1^2 - \text{Log } r_2^2}. \qquad (5)$$

Les rayons r_1 et r_2 étant difficilement mesurables on a intérêt à exprimer Q, r_1 et r_2 au moyen du degré d'évolution m, c'est-à-dire au moyen du rapport entre la quantité transformée et la quantité primitive de matière, évaluées en masses équivalentes.

r_0 étant le rayon initial de l'échantillon cylindrique, m est égal à :

$$m = \frac{Q \cdot \mathfrak{M}}{\pi r_0^2 l \mathcal{D}}; \qquad (6)$$

$\mathfrak{M}$, poids moléculaire du corps solide non transformé ; $\mathcal{D}$, sa densité.

En partant d'une molécule-gramme de corps primitif et en évaluant m, en molécules-grammes de produit formé, m est égal à :

$$m = \frac{\pi l (r_1^2 - r_2^2)}{M} D.$$

La quantité restante de la matière primitive $(1 - m)$ est égale à :

$$1 - m = \frac{\pi r_2^2 l \mathcal{D}}{\mathfrak{M}}$$

Le rapport entre la quantité de matière non transformée et la quantité évoluée est :

$$\frac{1-m}{m} = \frac{\pi r_2^2 l \mathcal{D} M}{\pi l (r_1^2 - r_2^2) D . \mathfrak{M}} \quad \text{d'où} \quad \frac{1-m}{m} = \frac{r_2^2}{(r_1^2 - r_2^2)} \cdot \frac{\mathcal{D} M}{D \mathfrak{M}} = \frac{r_2^2}{r_1^2 - r_2^2} . \Delta ;$$

En simplifiant le premier membre de la dernière équation on a :

$$\frac{r_2^2}{r_1^2 - r_2^2} = \frac{1-m}{m} \cdot \frac{1}{\Delta}; \qquad \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_2^2} = \frac{m}{1-m} . \Delta ;$$

$$\frac{r_1^2}{r_2^2} - 1 = \Delta \frac{m}{1-m}; \qquad \frac{r_1^2}{r_2^2} = \frac{1 + (\Delta - 1)m}{1-m} .$$

En remplaçant dans (5) le rapport $\frac{r_1^2}{r_2^2}$ par la valeur trouvée on a :

$$A = \frac{dQ}{dt} = \frac{4\pi l \mu H}{\text{Log}\,\frac{1+(\Delta-1)m}{1-m}}.$$

A partir de (6) :

$$Q = \frac{\pi r_0^2 l \mathcal{O} m}{\mathfrak{M}}; \qquad \frac{dQ}{dt} = \frac{\pi r_0^2 l \mathcal{O}}{\mathfrak{M}} \cdot \frac{dm}{dt}$$

$$\frac{\pi r_0^2 l \mathcal{O}}{\mathfrak{M}} \frac{dm}{dt} = A = \frac{4\pi l \mu H}{\text{Log}\,\frac{1+(\Delta-1)m}{1-m}};$$

d'où :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\mu H . \mathfrak{M}}{r_0^2 \mathcal{O}\,\text{Log}\,\frac{1+(\Delta-1)m}{1-m}} = \frac{C}{\text{Log}\,[1+(\Delta-1)m] - \text{Log}\,(1-m)}.$$

C étant égal à :

$$C = \frac{4\mu H \mathfrak{M}}{r_0^2 \mathcal{O}} \tag{7}$$

d'ou :

$$C dt = \text{Log}\,[1+(\Delta-1)m]\,d[1+(\Delta-1)m] + \text{Log}\,(1-m)\,d(1-m).$$

En intégrant d'après la formule $\int \text{Log}\, x\,dx = x\,\text{Log}\, x - x +$ constante on a :

$$\frac{1}{\Delta-1}\left\{[1+(\Delta-1)m] - \frac{1}{\Delta-1} - m - 1 + m + (1-m)\,\text{Log}\,(1-m)\right\}$$

$$\left(\frac{1}{\Delta-1}+m\right)\text{Log}\,[1+(\Delta-1)m] + (1-m)\,\text{Log}\,(1-m) = \frac{\Delta}{\Delta-1} + Ct + \mathcal{K}. \tag{8}$$

Pour :

$$t = 0 \qquad m = 0 \qquad \mathcal{K}' = \mathcal{K} + \frac{\Delta}{\Delta-1} = 0.$$

En transformant les logarithmes népériens en logarithmes vulgaires et en introduisant la valeur de C (7) on a :

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{1}{\Delta-1}+m\right)\log\,[1+(\Delta-1)m] + (1-m)\,\log\,(1-m) &= 0{,}4343\,Ct \\ = \frac{0{,}4343 . 4\mu H \mathfrak{M}}{r_0^2 \mathcal{O}}\,.t.\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Ainsi dans le cas des échantillons filiformes, la loi n'est plus parabolique puisque ce sont les valeurs du membre gauche de l'équation (9), calculées à partir des degrés d'évolution, mesurés expérimentalement qui sont proportionnelles au temps.

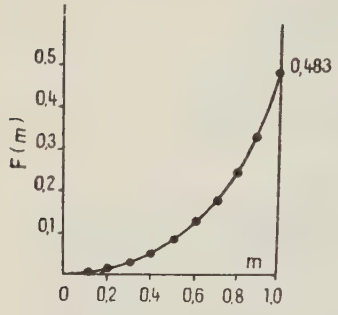


Fig. 2.

Pour éviter les longs calculs qui résulteraient d'une détermination de la fonction $F(m)$ exprimée par le premier membre pour chaque valeur expérimentale de m, on peut tracer une fois pour toutes une courbe par système, dont les abscisses sont les valeurs de m (qui varie de o à 1) et les ordonnées $F(m)$ (fig. 2).

Pour chaque valeur expérimentale de m, on relèvera donc sur cette courbe la fonction caractéristique $F(m)$.

c) Pour les échantillons quasi sphériques (15) (poudres soigneusement triées, billes) les surfaces équipotentielles sont celles de sphères concentriques de surface égale à $4\pi r^2$. Si n est le nombre de sphères dans une molécule-gramme, la loi de Fick s'écrit en régime de diffusion :

$$\frac{dQ}{dt} = A = \mu \frac{dx}{dr} . 4\pi r^2 n$$

où n, nombre de sphères, est égal à :

$$n = \frac{\partial \mathcal{H}}{\mathcal{D} . \frac{4}{3} \pi r_0^3} \qquad (10)$$

(r_0, rayon initial de la sphérule).

Après un calcul quasi analogue à celui de la page 5 nous arrivons à l'équation représentative suivante :

$$(11) \qquad \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\Delta - 1} [1 + (\Delta - 1)m]^{\frac{2}{3}} = \frac{2aH . \partial \mathcal{H}}{\mathcal{D} r_0^2} . t$$

2° Types de mécanismes des diffusions possibles

Les trois équations représentatives *3*, *9* et *11* nous permettent de suivre l'évolution des échantillons solides de différentes formes, soumis à l'action d'un gaz corrodant, mais le problème du mécanisme intime de la diffusion à travers les produits formés reste entier.

Autant pour simplifier que pour fixer les idées, j'ai supposé plus haut que l'agent diffusant dans la couche de recouvrement était essentiellement le corps gazeux, se rendant vers la phase de fond, sans d'ailleurs avoir émis d'hypothèse quant à son état possible (moléculaire, atomique ou ionique . Certains auteurs : Pfeil (3), Fischbeck (4) et Carl Wagner (11), se basant sur certaines données expérimentales, ont cependant émis l'hypothèse qu'au cours des réactions du type $A_{sol.} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol.}$ il y avait double cheminement de matières dans la couche en voie de formation : le constituant A diffusant vers l'extérieur en même temps que le gaz B diffuse vers l'intérieur.

Ainsi l'acier au nickel soumis par Pfeil à l'attaque d'oxygène a donné un oxyde exempt de nickel jusqu'au milieu de la couche transformée, ce qui prouverait que le fer diffuse vers l'extérieur pour se combiner avec l'oxygène en même temps que l'oxygène se déplace vers l'intérieur.

C. Wagner (11) étudie les formations de l'iodure et de l'oxyde cuivreux, du bromure et du sulfure d'argent α et β à partir de métaux et de métalloïdes correspondants. Ayant établi et vérifié une relation entre les conductibilités cationique, anionique et électronique dans le cristal solide, en principe conducteur mixte de première et deuxième espèce, et la vitesse d'attaque, il attribue la diffusion à la double mobilité des cations et des anions dans le cas des halogénures, mais surtout à celle des cations dans celui des oxydes ou des sulfures.

Quel que soit le cas, chaque élément suit la loi de Fick pour son propre compte et la vitesse de transformation s'identifie à la somme des débits de tous les constituants mobiles, pris en valeur absolue. Il suffira donc d'une légère retouche aux formules établies plus haut, et de poser :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum \left| \frac{dQ_i}{dt} \right| ;$$

$\frac{dQ_i}{dt}$ étant le débit partiel du constituant i.

Dans les systèmes étudiés dans ce travail nous n'envisageons cependant pas une telle possibilité (de cheminement simultané de deux constituants), les molécules organiques du solide étant trop volumineuses pour qu'on puisse imaginer leur migration à travers le produit formé.

Une expérience qualitative a confirmé cette manière de voir. Une lame d'acide benzoïque entièrement couverte d'une couche d'encre de Chine soumise à l'action d'ammoniaque a fourni un benzoate uniquement au-dessous de cette couche d'encre.

D'autre part, en employant des échantillons de formes diverses on a constaté que les expériences donnent des résultats parfaitement interprétables par l'intégration de la loi différentielle de diffusion avec des conditions aux limites correspondant à la réaction sur la surface

interne. Si la réaction se produisait dans nos systèmes sur la surface externe, comme le suggère Wagner, l'épaisseur globale de l'échantillon soumis à la réaction s'accroîtrait de toute celle du produit formé, c'est-à-dire d'une épaisseur beaucoup plus grande que celle trouvée par l'expérience.

De plus, la température de 0° à 50° à laquelle étaient effectuées nos expériences paraît trop basse pour autoriser un désordre réticulaire suffisant à une diffusion intracristalline (Jost (21), Schottky (22)) et il semblerait plus naturel d'admettre une diffusion intergranulaire selon les jonctions des micro-cristaux engendrés.

A part le problème de la nature des constituants diffusants, il en existe en effet un autre qu'il faut résoudre pour donner une image claire du mécanisme des réactions du type $A_{sol.} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol.}$ en général et en particulier de celles faisant l'objet du présent travail.

1° L'alimentation du corps primitif en élément nouveau est-elle due à la mobilité réticulaire des constituants de la nouvelle phase, comme dans la conductibilité électrolytique des cristaux ioniques ?

2° Les gaz s'écoulent-ils selon les lois de la viscosité à l'état de molécules le long des canaux représentant les limites intergranulaires de la phase formée, les pores normaux du réseau édifié étant par ailleurs en général trop petits pour laisser passage aux molécules gazeuses ?

3° L'écoulement des particules gazeuses est-il seulement visqueux ou en outre entravé par les forces d'adsorption susceptibles de les maintenir le long des canaux, soit à l'état de molécules, soit à l'état d'atomes ? Seules diffuseraient alors les particules possédant une énergie supérieure à une valeur minimum W (énergie d'activation) nécessaire pour vaincre ces liaisons.

L'influence de la pression de la phase gazeuse et de la température sur la vitesse de la diffusion, dans chaque cas particulier, est sans doute susceptible de nous renseigner, et, par analogie ou divergence avec les études antérieures, de nous permettre, soit de le classer dans une catégorie admise, soit d'envisager un mécanisme nouveau.

3° Travaux antérieurs

Le choix des corps solides et des gaz ici étudiés nous a été suggéré par des travaux de Hantsch (23), Hantsch et Wiegner (24) et Moore (25) datant de 1904-1908. Ces auteurs avaient en effet déjà envisagé la cinétique de nombreux systèmes : acides ou bases organiques solides + ammoniaque ou gaz chlorhydrique en vue d'essayer de distinguer les acides ou bases vrais de pseudo-acides ou pseudo-bases d'après des comportements différenciés, en admettant que la vitesse d'absorption était proportionnelle à la force de l'acide. Ils se sont vite aperçus de la

gratuité de cette hypothèse, et, en outre, non seulement leurs résultats accusaient une très mauvaise reproductibilité, mais nous n'avons même pas pu les comparer aux nôtres, à cause des grosses erreurs provenant d'une méthode de travail que nous avons reconnue tout à fait défectueuse. Nous en discuterons d'une façon plus détaillée dans le chapitre concernant la neutralisation de l'acide benzoïque en poudre.

Mais, indépendamment de cette critique purement expérimentale, il est bien certain que la représentation théorique des résultats, proposée par les auteurs précédents, est elle-même parfaitement inadéquate : par analogie avec les systèmes homogènes, et sans prendre en considération l'influence passivante de la couche de recouvrement, ils essayent en effet de leur appliquer les équations classiques des réactions du

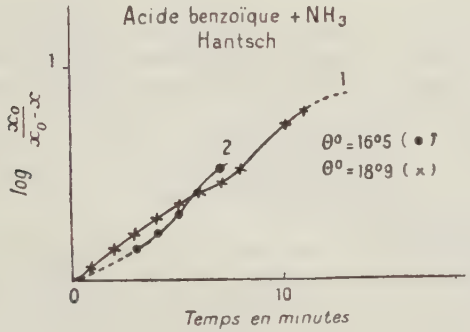


Fig. 3.

premier ordre ou du second ordre en faisant intervenir le réactif solide en poudre fine, par sa « concentration » résiduelle globale (comme s'il s'agissait d'un constituant d'un milieu homogène), concept pour ainsi dire dénué de sens dans un mélange de phases. En fait, à moins d'éliminer arbitrairement un grand nombre de mesures au début et à la fin de chaque essai, il est bien clair qu'aucun ordre constant, par rapport au solide n'a été obtenu. Ainsi la figure 3, établie selon les résultats de Hantsch, relatifs à l'action de l'ammoniaque à pression fixe sur l'acide benzoïque pulvérisé, montre bien que la fonction du premier ordre

$$F(m) = \log \frac{x_0}{x_0 - x}$$

(x_0 = quantité initiale de l'acide ; x = quantité transformée) n'est nullement proportionnelle au temps.

Toutes ces raisons justifient sans doute la nécessité d'une reconsidération complète du sujet sur d'autres bases, et c'est précisément là l'origine même des présentes recherches.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1° Choix du procédé d'étude

Afin de déterminer la méthode d'étude qu'il convenait d'adopter, j'ai successivement essayé, dans des expériences préliminaires, de suivre les transformations des systèmes sus-mentionnés au moyen de trois techniques bien distinctes :

a) La première se ramenait aux pesées discontinues des échantillons solides soumis à l'action du gaz réactif. Cette méthode s'est avérée inacceptable, car on ne pouvait pas éviter l'effritage de l'échantillon pendant son maniement.

b) La seconde, dite pondérale continue, consistait à suivre les variations de poids de l'échantillon solide au moyen d'une balance à « compensation hydrostatique » de Guichard (26). L'échantillon solide était suspendu en permanence à une extrémité d'un fléau de balance par un fil de soie et plongeait dans un tube laboratoire fermé à une extrémité, en porcelaine vernissée. Le gaz arrivait dans la partie inférieure de ce tube, sortait par le haut, aspiré légèrement dans une conduite menant à une trompe à eau, en fonctionnement. Ce procédé, bien que de grande utilité dans d'autres genres de recherches, n'a pas été très opportun dans les nôtres (caractère des gaz employés, impossibilité d'étudier l'influence de la pression du réactif gazeux, etc...).

c) C'est la troisième méthode, dite volumique, qui a le mieux convenu. Elle consiste à suivre les diminutions de volume du gaz, contenu dans un mesureur à mercure lié d'une manière étanche au tube laboratoire, dans lequel se trouve l'échantillon solide.

2° Description de l'appareil et conduite des expériences

Le schéma de l'appareil, réalisé entièrement en verre Pyrex, est représenté sur la figure 4. La conduite d'une expérience est la suivante : le robinet R_1 à trois voies, étant en position telle que l'appareil ne soit pas en communication avec la source du gaz (position 1) et le robinet R_4

fermé, on fait le vide dans le mesureur M, les tubes desséchants T et la canalisation qui les unit, par le robinet R_2, qui sert de prise de vide, en établissant une connexion avec une trompe à diffusion de Langmuir D. Une pompe rotative en primaire assurait la dépression préliminaire. La disparition de la décharge visible d'une bobine de Ruhmkorff I excitée par un accumulateur et dont le secondaire aboutissait à deux pointes de tungstène j_1.j_2, soudées dans la canalisation, garantissait un vide $< \frac{1}{1\,000}$ de millimètre de Hg. Ce vide atteint, on met le robinet R_2 en

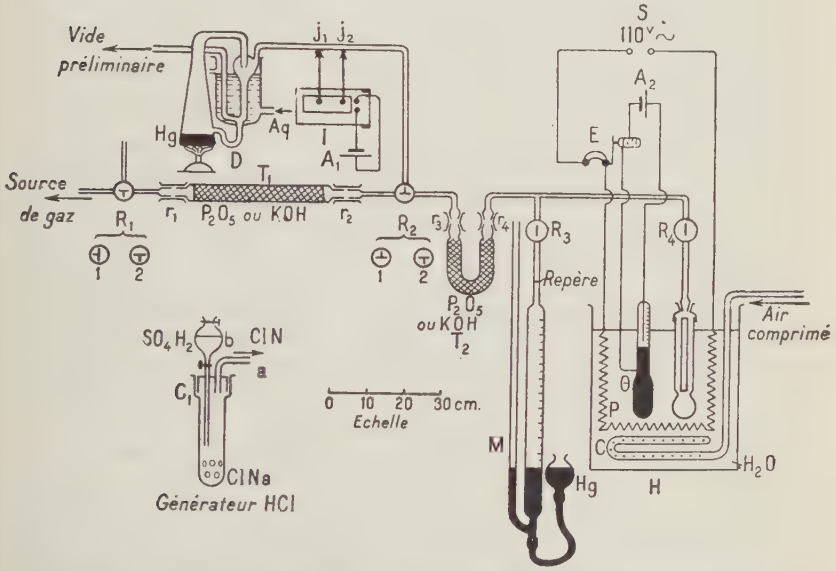


Fig. 4. — D, trompe diffusion. J, contacts tungstène. I, bobine Rhumkorff. A, accumulateurs. R, robinets. T, tubes desséchants. R. rodages à bagues indépendantes. M, mesureur à mercure. H, thermostat. C, injecteur air comprimé. P, résistance chauffante. θ, thermomètre régulateur. L, tube laboratoire. E, électro-aimant disjoncteur. S, bornes secteur.

position 1 et on remplit le mesureur de la quantité de gaz voulue, en tournant le robinet R_1 de façon à mettre l'appareil en communication avec le réservoir du réactif gazeux (position 2) par l'intermédiaire du tube desséchant T. Quand le mesureur est rempli, on ferme les robinets R_1 et R_2, on évacue la canalisation du gaz restant (par aspiration à la trompe à l'eau) et on établit le vide dans la partie de l'appareil constitué par :

1° Le tube laboratoire L, dans lequel se trouve l'échantillon étudié.

2° L'ampoule T remplie de desséchant, tous les deux liés par rodage au reste de l'appareil.

3° La canalisation jusqu'au robinet du mesureur R_3.

Enfin, le robinet R_2 fermé, après s'être assuré du vide, il suffisait d'ouvrir le robinet R_3 reliant le mesureur et le tube laboratoire et suivre les diminutions de volume du gaz contenu dans le mesureur en fonction du temps écoulé.

Le même appareil se prête très bien à deux genres de mesures : 1° *à pression constante* du gaz réactif, réalisable en maintenant constante la différence de niveaux de mercure dans les deux branches du mesureur, en soulevant ou abaissant un récipient mobile lié au mesureur contenant du mercure ; 2° *à volume constant*, par le maintien constant du niveau de mercure dans la branche du mesureur, liée directement avec le reste de l'appareil. Le mesureur M est constitué par un tube en Y dont les branches sont d'inégales largeurs. La plus large a une capacité d'à peu près 220 cm³, elle est graduée en demi-centimètres. Le tube laboratoire L est un tube de 25 cm, de longueur et 1 cm. de diamètre à fond applati et très large : 8 cm. de diamètre, dans lequel le corps solide subit la transformation (Le choix des dimensions était dû à la nécessité d'éloigner autant que possible la partie élargie du tube où se passe la transformation à la température du thermostat, de l'atmosphère à la température ambiante du laboratoire). Pour diminuer « l'espace nuisible » créé par le col on y glissait un tube en verre plein de diamètre légèrement plus petit qui venait s'appuyer sur un étranglement du tube fait dans le corps même du tube par refoulement de verre, au rouge, des quatre points de la paroi.

Pour pouvoir évaluer exactement les quantités de gaz absorbé on procède à un étalonnage de l'appareil. *a*) Etalonnage de la partie non graduée du mesureur *e*, jusqu'au robinet R_3 : on introduit une petite quantité d'air sec dans le mesureur et après avoir fermé le robinet R_2, on note son volume à quelques pressions différentes, qu'on réalise par le maniement du récipient Hg, lié au mesureur par un tube en caoutchouc à vide.

Si $(v_1 + x)$ est son volume à la pression p_1 et $(v_2 + x)$ à la pression p_2 (v_1 et v_2 lus directement sur la graduation ; p_1 et p_2 calculés à partir de la différence de niveaux de mercure dans les deux branches du mesureur et de la pression atmosphérique, x étant le volume cherché) $(v_1 + x).p_1 = (v_2 + x).p_2$:

Le calcul d'erreur : $$x = \frac{v_2p_2 - v_1p_1}{p_1 - p_2}.$$

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta(p_1v_1 - p_2v_2)}{p_1v_1 - p_2v_2} + \frac{(\delta p_2 - p_1)}{p_2 - p_1};$$

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{p_1\delta v_1 + v_1\delta p_1 + p_2\delta v_2 + v_2\delta p_2}{p_1v_1 - p_2v_2} + \frac{2\delta p}{p_2 - p_1}$$

δv et δp étant de l'ordre de 0,1 :

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{0,1(p_1 + p_2 + v_2 + v_1)}{p_1 v_1 - p_2 v_2} + \frac{0,2}{p_2 - p_1}$$

nous montre que cette erreur est d'autant plus petite que la différence de pression envisagée est plus grande. En tout cas elle est de l'ordre de 0,1 o/o pour notre appareil quand la différence de pression $(p_2 - p_1)$ employée est égale à 30 cm. de mercure.

b) Pour évaluer le volume f du tube laboratoire et de la canalisation le liant au mesureur, nous avons tout simplement rempli le mesureur d'une quantité d'air sec en notant la graduation du mesureur à la pression atmosphérique (le niveau de mercure égal dans les deux branches du mesureur-manomètre) et après avoir fait le vide dans la partie de l'appareil dont le volume est inconnu, on ouvre le robinet R_3 et on fait la seconde lecture en rétablissant la pression atmosphérique dans l'appareil. La différence de deux lectures détermine le volume cherché.

c) La plupart des expériences ayant été exécutées à une température maintenue constante au moyen d'un thermostat, on est amené à mesurer le volume η de la partie du tube qui se trouve pendant l'expérience à la température différente de celle du laboratoire, pour pouvoir exactement évaluer à chaque mesure la masse de gaz dans l'ensemble de l'appareil. Ce volume est déterminé par remplissage du tube jusqu'au niveau émergeant d'une quantité connue d'eau distillée. La masse du gaz en grammes m_t par exemple de l'ammoniaque, quand le thermostat est à une température T, la température du laboratoire étant T_0 sous la pression normale est :

$$m_t = \left[\frac{v + e + f - \eta}{1 + 0,003854\,T_0} + \frac{\eta}{1 + 0,003854\,T} \right] \times 0,7781 \cdot 10^{-3}$$

0,003854 étant le coefficient de dilatation de l'ammoniaque sous la pression normale entre 0° et 100° (Pascal, 3, 60), $0,7781 \cdot 10^{-3}$, masse spécifique de l'ammoniaque à 0° et à la pression normale.

Dans les expériences à pression variable $m'_t = m_t \cdot \frac{p}{76}$ où p est la pression lue sur le mesureur-manomètre.

Le thermostat dans lequel plonge le tube laboratoire est constitué par un vase H de 10 litres, bien calorifugé et chauffé par une résistance nue P d'une capacité calorifique très faible (10 m. de fil R. M. C. 3 de diamètre égal à 0,4 mm. roulés en spirale et immergés dans le bain d'eau). La température est maintenue constante à 0,01 degré près à l'aide d'un thermomètre à contact réglable (vétax) θ alimenté en courant continu par l'accumulateur A_2, et un électro-aimant disjoncteur E à l'armature duquel un interrupteur à mercure dans le vide est solidaire.

Avant que la température voulue du thermostat soit atteinte, le courant du secteur ($\sim$ 110 volts) passe par la résistance chauffante et

revient au secteur à travers l'interrupteur qui se trouve à la position indiquée sur la figure 4 le mercure couvrant les deux bornes. Quand la température voulue de l'eau du thermostat est atteinte, la fine colonne de mercure du thermomètre régulateur entre en contact avec un fil de platine qui se trouve à l'intérieur du thermomètre et sert de borne mobile (on met le fil au niveau voulu en soulevant ou abaissant à l'extérieur du thermomètre un aimant, qui attire un corps en fer doux solidaire à l'extrémité supérieure de ce fil). Le courant de l'accumulateur passe par le thermomètre et par la bobine de l'électro-aimant E, attire son armature solidaire à l'interrupteur, une borne de l'interrupteur se découvre et le courant du secteur cesse d'alimenter la résistance chauffante. Le thermomètre est gradué en 1/100 de degré à l'échelle de 20° à 50° C.

Certaines expériences ont été effectuées à 0° C et alors le tube laboratoire plongeait dans un bain de glace fondante. Pour que la température du thermostat soit la même dans toute l'enceinte, l'eau est brassée par une injection rapide d'air comprimé au moyen d'un tube courbé C, bouché à l'une de ses extrémités, percé de trous multiples et placé au fond du thermostat.

Les matières desséchantes P_2O_5 et HOK étaient très souvent renouvelées grâce au système de rodages à bagues indépendantes (31) qui rendaient les tubes à dessécher facilement maniables et indépendants du reste de l'appareil.

3° Corrections volumétriques

L'évaluation exacte de la masse du gaz absorbé par l'échantillon solide nécessite une légère correction due à une faible, mais évidente, absorption d'ammoniaque ou de gaz chlorhydrique par les parois en verre de l'appareil. J'ai donc effectué une série d'expériences à blanc, en vue de déterminer cette correction. A titre d'exemple la figure 5 indique

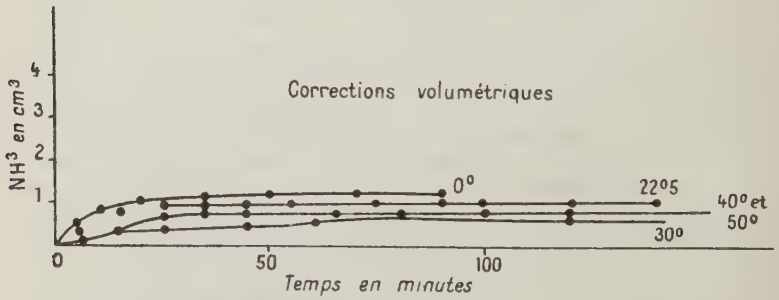


Fig. 5.

l'absorption d'ammoniaque par l'appareil préalablement vidé, en fonction de temps et de la température. Les quantités de gaz absorbé en centimètres cubes (ramenées aux conditions normales de température 0° et de pression 76 cm. Hg) sont portées en ordonnées en fonction du temps écoulé. Le taux maximum d'ammoniaque adsorbée, légèrement différent suivant la température ne dépasse pas 1,5 cm^3 pour environ 900 cm^2 de la surface de l'appareil et il est atteint après un temps assez court.

4° Mesures de densités

L'évaluation des coefficients d'expansion Δ des réactions étudiées qui entrent dans les formules théoriques a exigé la connaissance de densités de corps solides, très souvent non mentionnées dans les tables de constantes. Pour les déterminer j'ai employé la méthode de mise en suspension dans des mélanges de deux liquides en proportion convenable. Le choix de ces liquides était guidé par les conditions suivantes :

1° Ils devaient être : l'un plus lourd, l'autre plus léger que les solides dont les densités étaient mesurées ;

2° miscibles dans toutes les proportions et

3° mauvais solvants du solide.

Après avoir fixé le mélange à des proportions telles que le solide dont la densité était mesurée reste en suspension au milieu de la colonne liquide, je mesurais la densité du mélange avec un densimètre Alvergnat (précision troisième décimale). Ainsi les densités du salicylate et du cinnammate d'ammonium, du chlorhydrate de la métanitraniline et de la diphénylamine préparés par voie sèche par l'action du réactif gazeux sur les acides et les bases jusqu'à transformation complète ont été déterminées par la mise en suspension dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et du xylène en diverses proportions. La densité du chlorhydrate de la β-naphtylamine a été trouvée par la mise en suspension dans un mélange d'éther et de chloroforme ; la densité de la cocaïne dans une solution de saccharose.

Tableau I

Corps solides	Densités	Références
Densités connues.		
1. Acide benzoïque . . .	1,33	*Bölstein*, 12, 250.
2. Acide cinnamique . . .	1,2475	*Handbook of Chemistry*, 39 713.
3. Acide salicylique . . .	1,443	» » » 1007.
4. Benzoate d'ammonium .	1,22	*B.*, 12, 1613.
5. Diphénylamine	1,159	*Handbook of Chemistry*, 39, 749.
6. β-naphtylamine . . .	1,061	» » » 905.
7. Tartrate d'ammonium acide.	1,636	» » » 345.
8. Tartrate d'ammonium neutre	1,601	» » » 345.
9. Tartrate acide de potassium	1,954	» » » 441.
10. Tartrate de potassium neutre	1,984	» » » 441.
11. Métanitraniline . . .	1,43	» » » 591.

Densités non mentionnées précédemment dans la littérature.

Corps solides	Densités $D_{4^\circ}^{20}$	Mélanges
1. Cinnamate d'ammonium .	1,2005	Tétrachlorure de carbone et xylène.
2 Salicylate d'ammonium .	1,358	» » »
3. Chlorhydrate de diphénylamine	1,245	» » »
4. Chlorhydrate de métanitraniline	1,468	» » »
5. Chlorhydrate de paranitraniline	1,5189	» » »
6. Chlorhydrate de β-naphtylamine	1,280	Ether + chloroforme.
7. Cocaïne.	1,216	Solution de saccharose.

5° Mesures dimensionnelles

La vitesse de neutralisation des échantillons quasi cylindriques (aiguilles d'acide benzoïque sublimé) et quasi sphériques (poudres) étant inversement proportionnelle aux carrés de leurs diamètres (formules 9 et 11) nous étions amenés à les mesurer.

Les aiguilles et les poudres de chaque préparation n'avaient pas toutes le même diamètre, mais l'examen microscopique de leurs épaisseurs révélait une zone de fréquence maxima située aux environs de

Courbes de répartition se rapportant à la figure 26.

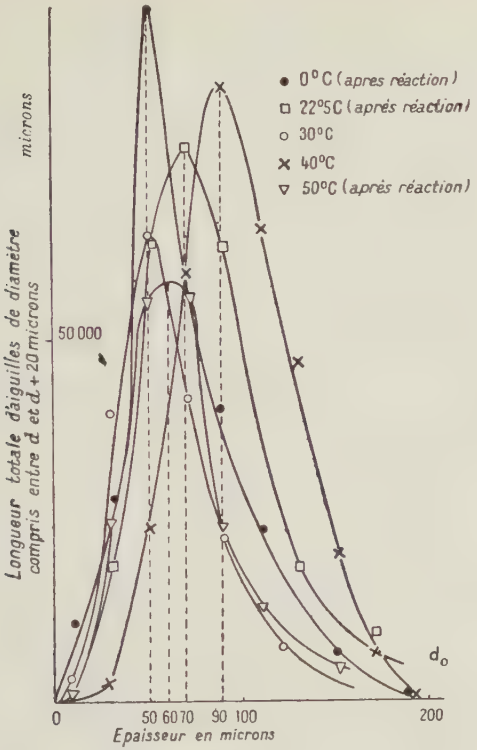


Fig. 6.

Courbes de répartition se rapportant à la figure 27.

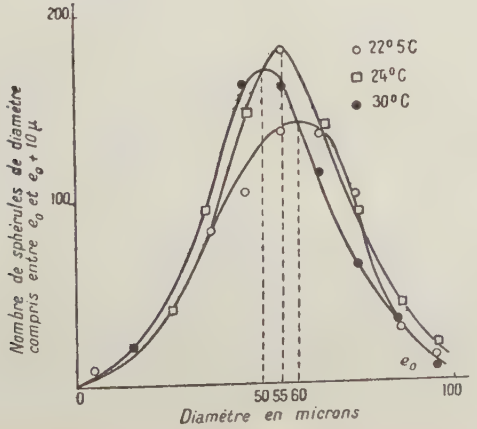


Fig. 7.

5o microns. Le triage mécanique étant impraticable on considérait comme le diamètre le plus probable des aiguilles ou des grains, le diamètre qu'on évaluait par les méthodes suivantes :

I. — *Mesures de diamètres des aiguilles.* — Avant ou après chaque expérience on mesurait au microscope *les épaisseurs et les longueurs* de 3oo à 5oo aiguilles séparées prises à la préparation correspondante. L'épaisseur de chacune d'elles d était relevée au moyen de divisions de l'oculaire, sa longueur était mesurée en visant successivement les deux extrémités et en repérant leur position au moyen de graduations de la patine. La longueur $l = \sqrt{(y_2 - y_1)^2 + (x_2 - x_1)^2}$.

En portant l'épaisseur moyenne d en abscisses et « la longueur totale d'aiguilles » de diamètre compris entre d et $(d + 10$ microns) en ordonnées, on obtenait, en général, des courbes en cloches. Le diamètre correspondant à « la longueur totale maxima » était considéré comme le plus probable. En opérant de cette manière on rend la répartition indépendante des brisures accidentelles des aiguilles, comme doit l'être la vitesse de neutralisation et dont on tiendrait forcément compte, si on évaluait la répartition des épaisseurs par rapport au nombre d'aiguilles (fig. 6).

Courbes de répartition se rapportant à la figure 44.

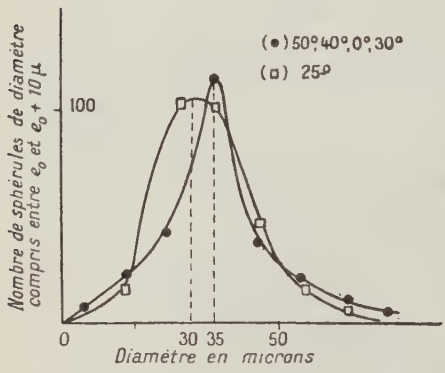


Fig. 8.

II. — *Mesures de diamètres des grains.* — On mesurait les épaisseurs d'au moins 5oo grains pour chaque expérience. Comme pour les aiguilles chaque préparation se caractérise par sa courbe de répartition, dont l'abscisse, dans le cas de poudres, est l'épaisseur moyenne e_0 et l'ordonnée le nombre de grains d'épaisseur comprise entre e et $(e + 10$ microns). Le diamètre correspondant au nombre maximum était considéré comme le diamètre le plus probable des grains (fig. 7 et 8).

6° Préparation des matières premières

a) *Réactifs gazeux.*

I. Ammoniaque. — Le gaz ammoniac employé était soit de l'ammoniaque commerciale, soit de l'ammoniaque préparée par la dissociation de chlorure d'argent ammoniacal. Quelle que fût sa préparation, il était

toujours desséché par passage à travers un tube de 30 cm. rempli de potasse alcoolique en pastilles (rodages à bagues indépendantes). Pour avoir du chlorure d'argent ammoniacal, on fixait de l'ammonium sur le chlorure d'argent placé dans le tube laboratoire de l'appareil à 0° C (température à laquelle le taux d'absorption de l'ammoniaque par le chlorure d'argent est considérable car à cette température il se forme du $ClAg.3NH_3$ tandis qu'aux températures plus hautes le chlorure d'argent ne fixe que 2 molécules de NH_3). Après avoir fait le vide au-dessus du chlorure d'argent ammoniacal ainsi préparé, le tube laboratoire plongeant cette fois-ci dans un mélange réfrigérant d'acétone et de neige carbonique (température — 30° C), on procédait à la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal à la température du laboratoire, en retirant le mélange réfrigérant. L'ammoniaque provenant de la dissociation, desséchée sur une colonne de potasse alcoolique en pastilles, passait au mesureur, évacué préalablement.

II. Gaz chlorhydrique. — Le gaz chlorhydrique était préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure de sodium fondu dans un petit appareil présenté sur la figure 4. Cet appareil est fermé par un bouchon creux rodé, en verre, soudé à l'extrémité du tube desséchant rempli d'anhydride phosphorique par l'intermédiaire du tube *a*, lié au bouchon *c*, par une soudure interne. Une ampoule à brome *b*, qui sert de réservoir pour l'acide sulfurique fait aussi corps avec le bouchon. La partie inférieure est un tube démontable lié au bouchon par un rodage.

Après avoir mis 2 ou 3 g. de ClNa dans le tube (de préférence en gros morceaux) on évacue l'ensemble constitué par : 1° la partie de cet appareil placé au-dessous du robinet ; 2° la canalisation menant au mesureur et 3° le mesureur lui-même. Après on laisse tomber rapidement quelques centimètres cubes d'acide sulfurique sur le chlorure de sodium en ouvrant le robinet de l'ampoule (il faut veiller à ce qu'il en reste une quantité suffisante dans l'ampoule pour éviter une entrée d'air). La surface de chlorure de sodium offerte à la réaction étant très restreinte, la formation du gaz chlorhydrique à la température du laboratoire s'effectue tranquillement sans soubresauts ni autres accidents indésirables. Quand on juge que la quantité de gaz formé est suffisante, on isole le générateur de ClH du reste, on enlève le tube, on le vide de son contenu et après l'avoir lavé et séché, il est prêt à l'expérience suivante.

b) *Réactifs solides.*

I. L'acide benzoïque a été de provenances variables, acide benzoïque ordinaire de la Maison Billault, P. F. 119° C, acide benzoïque Rhône-Poulenc pur, R. P. U. S. et Rhône-Poulenc étalon calorimétrique, P. F. 122° C.

L'acide Billault dosé acidimétriquement en solution à 100° C ne titre que 96,8 o/o d'acide benzoïque et révèle à l'analyse qualitative quelques-unes des impuretés habituelles à l'acide benzoïque : SO_4Pb, Cl et aldéhyde benzoïque. Les acides Rhône-Poulenc pur, R. P. U. S. et l'étalon calorimétrique dosaient 99,8 $\pm$ 0,02 o/o d'acide. On n'employait l'acide Billault ordinaire que quand on voulait avoir des résultats comparatifs. Dans les autres expériences, l'acide Billault et aussi les autres étaient soumis au préalable à une ou plusieurs purifications. On employait le plus souvent l'acide benzoïque provenant de la sublimation des acides susmentionnés, la recristallisation de l'acide benzoïque dissous dans l'eau bouillante et la purification par régénération à l'acide sulfurique d'un acide benzoïque neutralisé à la soude n'étant pas efficaces.

II. La β-naphtylamine commerciale était purifiée soigneusement par sa transformation en chlorhydrate par voie aqueuse à 80° C ; la solution abandonnée au refroidissement lent laissait déposer en premier lieu du β-naphtol, facile à éliminer ; le filtrat était précipité par l'ammoniaque en solution et la base, recristallisée dans l'éther, était desséchée dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

III. La métanitraniline Rhône-Poulenc était purifiée par recristallisation répétée à partir de sa solution aqueuse.

IV. L'acide cinnamique était de l'acide cinnamique Rhône-Poulenc pour usage scientifique ; divers essais nous ont conduits à le considérer comme suffisamment pur.

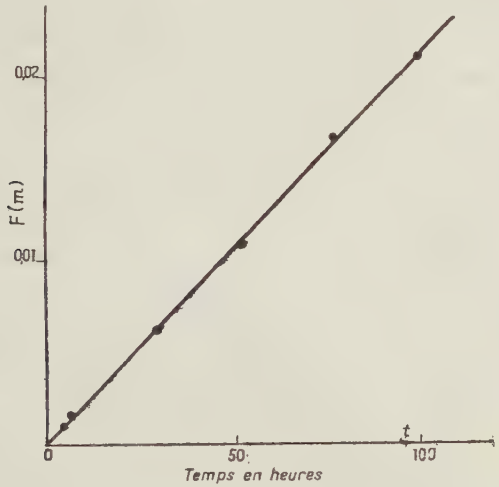
CHAPITRE III

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Nous décrirons tout d'abord succinctement les divers essais préliminaires, effectués sur de nombreux systèmes, en vue d'orienter le choix des réactions *expérimentalement* accessibles à une étude plus complète, parce que non compliquées de phénomènes parasites ou plus faciles à envisager du point de vue technique.

Notons tout de suite, que la plupart des réactions examinées se sont en effet révélées bien trop rapides pour pouvoir être suivies correcte-

ment et ont donné lieu à un dégagement de chaleur, tel que les échantillons ont subi très souvent une décomposition importante, due à l'influence d'une trop forte élévation de température. Les indications ainsi recueillies décrivent cependant des aspects au moins qualitatifs de certains comportements chimiques, non explicitement signalés dans la littérature scientifique, ou parfois apportent des éléments, encore qu'incomplets, aux vérifications ici recherchées. Par là-même elles nous paraissent intéressantes à faire connaître. Je me bornerai d'ailleurs à quelques exemples très nets. Ainsi :



Diamètre des grains : 55 μ ; température C° : 22°5.

Fig. 9.

1° *L'acide orthochlorobenzoïque* en poudre triée absorbe à la température ordinaire 80 o/o du poids théorique d'ammoniaque en 1 minute.

2° *L'aspirine* en lamelles exposée à l'action du même gaz a été retrouvée décomposée après avoir absorbé 2,5 molécules d'ammoniaque par molécule d'aspirine, au lieu d'une, comme il serait le cas dans une simple neutralisation.

3° *L'acide phénylglycolique* fondu et coulé en plaquettes s'est transformé en masse déliquescente et jaunie.

Par contre :

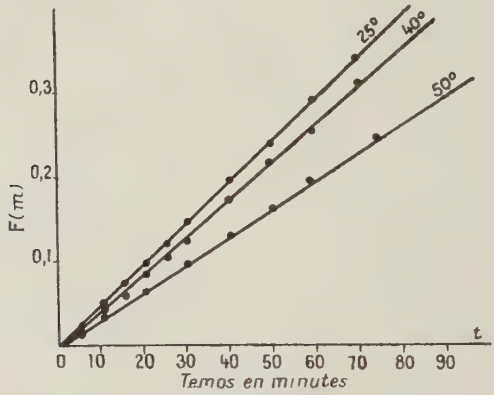
4° *Le tartrate acide de potassium* en poudre n'avait absorbé que 14 o/o de la quantité théorique après un séjour de 119 heures dans une atmosphère d'ammoniaque à 0°. Nous avons abandonné ce système, son

étude n'ayant pas été possible pendant une période plus longue qui aurait été nécessaire à une vérification véritable des formules.

5° *Le tartrate acide d'ammonium* s'est avéré un peu plus actif et nous a permis de vérifier une fois de plus la validité de la loi de diffusion et, en particulier, la formule de M. Valensi explicitant la marche de la réaction des poudres. La figure 9 représente en effet la variation de la fonction $F(m)$ en fonction du temps qui s'écrit :

$$F(m) = 8{,}9365 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 7{,}9365(1 + 0{,}126m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}t$$

les masses moléculaires et les densités du sel acide et du sel neutre étant respectivement égales à : $\mathfrak{M} = 167{,}08$; $M = 184.11$; $\mathcal{D} = 1{,}636$ et $D = 1{,}601$.



Diamètre des aiguilles : 40 microns.

Fig. 10.

6° La neutralisation par l'ammoniaque des aiguilles provenant de la sublimation d'*acide salicylique* et dont la forme peut être comparée à celle du cylindre nous a permis de vérifier aussi la formule de M. Valensi pour les substances solides filiformes. Elle s'écrit ici en tenant compte de masses moléculaires et de densités correspondantes de l'acide monobasique et de son sel qui sont : $\mathfrak{M} = 138{,}05$, $M = 155{,}08$; $\mathcal{D} = 1{,}443$ et $D = 1{,}358$.

$$F(m) = (5{,}165 + m) \log (1 + 0{,}1936m) + (1 - m) \log (1 - m) = \mathcal{K}t.$$

Sur la figure 10 nous avons tracé trois isothermes de l'évolution du salicylate d'ammonium en fonction du temps. Le temps en minutes est porté sur l'axe des abscisses et les $F(m)$ en ordonnées. Nous n'avons pas cru devoir insister sur l'étude de ce système dont les propriétés se rapprochent beaucoup de propriétés du système acide benzoïque-ammoniaque.

7° *La diphénylamine* en poudre fondait dès le début d'action d'acide chlorhydrique (point de fusion de la diphénylamine 54°, de son chlorhydrate P. F. 116°-117°).

8° La même cause nous oblige d'éliminer l'étude de la *p*-anisidine P. F. 55°.

9° Les plaquettes de la *paratoluidine* fondue et polie se désagrègent pendant la réaction et collent au tube laboratoire.

10° L'absorption du gaz chlorhydrique par l'*antipyrine* est excessivement rapide.

11° Un cristal unique de *cocaïne* P. F. 98° de surface égale à 1,72 cm² dasorbe des quantités de gaz chlorhydrique proportionnelles à la racine carrée du temps (fig. 11) conformément à la loi de Fick, mais la difficulté de préparation de cristaux uniques à surface considérable et la vitesse trop grande de la neutralisation de la cocaïne en poudre nous forcent d'éliminer aussi l'étude de ce système.

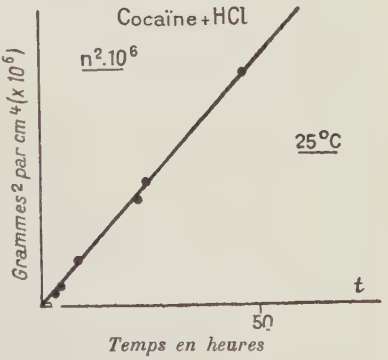


Fig. 11.

12°, 13°, 14°, 15° Ce sont les systèmes : *acide benzoïque* + NH_3 ; *acide cinnamique* + NH_3 ; *β-naphtylamine* + *gaz chlorhydrique* et *métanitraniline* + ClH, étudiés plus loin en détail, qui se sont prêtés le mieux à l'étude cinétique grâce à leurs vitesses de transformation ni trop grandes ni trop faibles, de leurs stabilités aux températures des expériences et de la possibilité de leur donner des formes géométriques différentes.

CHAPITRE IV

SYSTÈMES ACIDES SOLIDES + NH_3

A. — Acide benzoïque-ammoniaque

I. — *Neutralisation de l'acide benzoïque coulé en plaques minces.*

Pour avoir l'acide benzoïque en forme de lames à surfaces planes, égales et parallèles on en laissait fondre une petite quantité dans un tube à essai, plongeant dans un bain d'huile chauffé jusqu'à 140° C et on versait rapidement le contenu sur un carreau de faïence vernissée. L'acide benzoïque ainsi traité représente après refroidissement une plaquette dont la surface inférieure, celle du côté de carreau est lisse et parfaitement plane. Par contre, la surface extérieure est vallonée. On terminait la préparation de l'échantillon par le polissage de cette surface et de facettes latérales sur du papier émeri en passant successivement depuis le numéro 00 jusqu'au papier numéro 00000. La hauteur initiale de l'échantillon de l'ordre de 3 mm. s'est trouvée ainsi réduite jusqu'à 1,6-1,9 mm., la surface totale étant de l'ordre de 5 à 10 cm^2. Après avoir mesuré la surface d'un tel échantillon, on le soumettait à l'action du gaz ammoniac. Déjà aux essais préliminaires effectués par la méthode pondérale continue, on était frappé par l'influence de la provenance de l'acide et de la préparation de l'échantillon sur la reproductibilité des résultats et l'allure de l'évolution de la neutralisation. Ainsi, deux plaquettes préparées par la coulée de l'acide benzoïque Poulenc pur que nous appellerons P_0 (fig. 12, courbe 1) et de l'acide benzoïque Poulenc R. P. (courbe 2), tous les deux dosant 99,8 o/o d'acide benzoïque, soumises à l'action d'ammoniaque à 0° C et à la pression voisine de 76 cm. de Hg, ont donné des résultats différents, les plaquettes faites avec l'acide Billault montrant une divergence encore plus grande. Sur ces courbes le temps en minutes t est porté en abscisses, les ordonnées sont les masses d'ammoniaque en grammes n fixées par centimètre carré.

En croyant que la non-reproductibilité était causée par les caractères propres à la méthode employée : pression non rigoureusement uniforme de l'ammoniaque, présence imminente de la vapeur d'eau due à la communication du tube laboratoire avec la trompe à eau, on a passé aux

mesures par la méthode volumique, qui permet d'opérer à une pression constante et connue et avec un gaz desséché par le passage à travers un desséchant approprié. Une expérience effectuée avec l'acide R. P. a révélé la fixation à 0° C et 76 cm. de pression des mêmes quantités d'ammoniaque par centimètre carré qu'on a observées dans les expériences faites par la méthode pondérale continue (fig. 12, courbe 3). En constatant ainsi que des traces des impuretés indécelables à l'analyse ont une influence considérable sur la vitesse de transformation de l'acide benzoïque en benzoate, on a essayé trois procédés de purification.

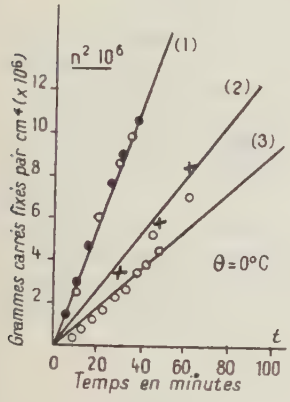


Fig. 12.

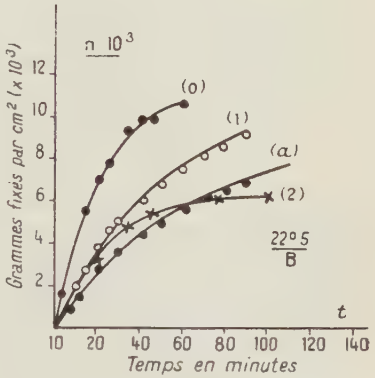


Fig. 13.

1° *Purification par sublimation.*

1° Les figures 13, 14, 15 représentent le comportement à 22°5 et 76 cm. de pression d'ammoniaque des produits Billault ordinaire (B), Poulenc ordinaire (P), Rhône-Poulenc étalon calorimétrique (C) analogue à R. P. pur, employés tels quels (courbes 0) et purifiés au moyen d'une sublimation (courbes 1) ou deux sublimations successives (courbes 2) dont n'étaient retenues que les fractions moyennes.

2° Le deuxième procédé de purification consistait en dissolution de l'acide dans l'eau chaude. Après filtration à chaud on le laissait recristalliser par refroidissement (sa solubilité à chaud étant beaucoup plus grande qu'à froid : 1,56 o/oo à 0° C et 22 o oo à 75° [C. Grignard (1)]. On l'essorait, séchait, sublimait et préparait en plaquettes. L'acide R. P. ainsi traité a des propriétés analogues par rapport à l'ammoniaque à celles du produit simplement sublimé (courbe *b*, fig. 16).

3° Le même acide R. P. transformé en benzoate de soude par action d'une solution de soude concentrée et régénéré par précipitation à l'acide sulfurique, acquiert une activite comparable à celle de l'acide Billault, c'est-à-dire se comporte comme un acide beaucoup plus impur (courbe *a*, fig. 13). De là il semble que des traces d'acide sulfurique révélées par l'analyse dans l'acide Billault initial (voir p. 22) exercent une réaction catalytique nettement spécifique. De trois procédés de purification envisagés, la sublimation paraît être la plus efficace, mais on n'est malheureusement pas parvenu à un traitement type conférant des propriétés invariables à un acide quelconque. L'examen des fractions successives qui apparaissent au cours d'une sublimation de l'acide R. P., analogue à l'acide étalon calorimétrique *C*, et dont chacune correspond à 20 o/o environ du produit initial nous a montré que les fractions de tête se transforment le moins rapidement sous l'action de l'ammoniaque, toutes autres conditions maintenues égales, mais les variations ne sont pas systématiques (fig. 16 *a* et 16 *b*). D'autre part, les courbes explicitant nos résultats expérimentaux n'ont pas toutes la même allure. Celles qui représentent la quantité d'ammoniaque fixée par centimètre carré de plaquettes faites avec l'acide Billault forment des droites en fonction du temps, elles s'infléchissent de plus en plus quand on passe aux autres acides P_0, R. P. C_0 et finissent par admettre pour P_1, P_2, C_1, C_2 une équation du type 3, ce qui signifie que par analogie à la diffusion dans d'autres systèmes à coefficient d'expansion supérieur à 1 (celui du benzoate

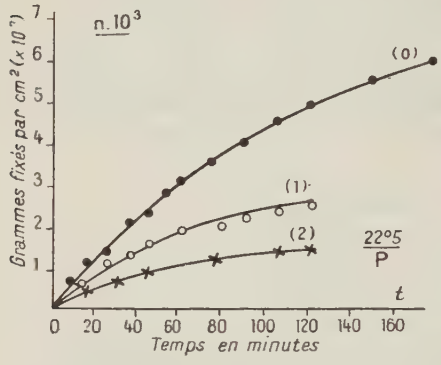


Fig. 14.

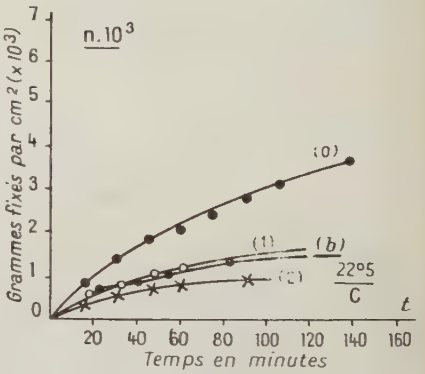


Fig. 15.

étant 1,24), la quantité transformée est proportionnelle à la racine du temps (fig. 17). Mais l'influence des impuretés qui apparaît si nettement dans notre cas n'est certainement pas directe. Elle agit plutôt

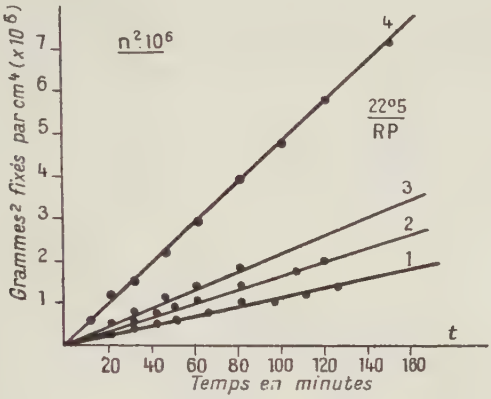


Fig. 16 *a*.

sur la cristallisation de l'échantillon et de là sur la marche de la transformation. La discordance avec la loi de Fick s'explique aisément par

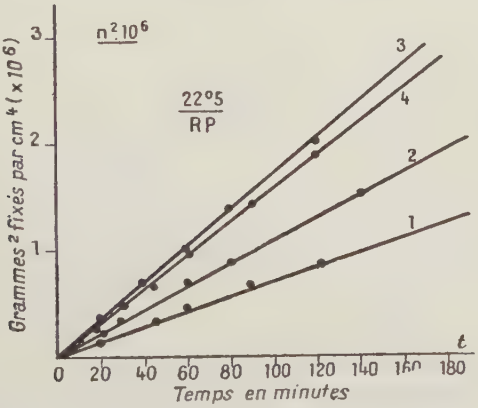


Fig. 16 *b*.

l'aspect de la cassure d'une plaquette d'acide benzoïque coulé qui présente un faisceau d'aiguilles toutes perpendiculaires à la base mais de grosseurs variables. Elles sont minces et serrées sur la surface formée en contact avec la faïence et grossissent vers le haut, leur jonction

devenant de plus en plus facultative à cause de la contraction subie pendant la solidification.

Ces différences d'épaisseur des aiguilles sont dues à la température non uniforme de refroidissement des couches successives, les couches internes étant protégées pendant leur cristallisation par une mince pellicule solide formée en contact de la masse d'acide benzoïque fondu avec l'air du laboratoire cette pellicule étant enlevée pendant le polissage.

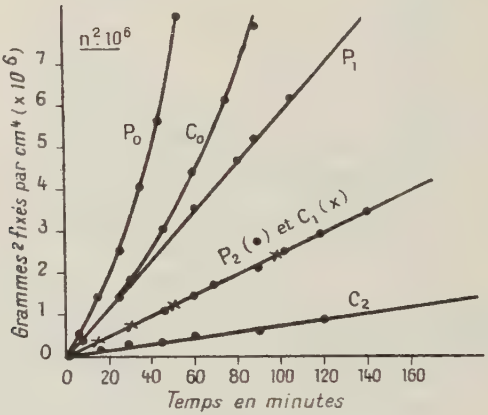


Fig. 17.

Cette supposition est aussi confirmée par l'aspect général de la plaquette transformée en benzoate (fig. 18).

Plane avant la réaction, elle devient très courbée après la transformation, ce qui ne peut s'expliquer que par l'inégale diffusion d'ammoniaque par les deux bases de l'échantillon, dans des intervalles égaux de temps. On peut conclure que :

Fig. 18.

a) La surface initiale de la plaquette prise en considération dans le calcul de la quantité d'ammoniaque fixée par centimètre carré n'est qu'apparente. En réalité, formée d'une multitude de cristaux-aiguilles non parfaitement joints elle est beaucoup plus grande que l'aire mesurée géométriquement.

b) Cette surface change au cours de l'expérience, le benzoate formé bouchant graduellement par son expansion les pores préexistants dans les plaquettes. A cause de la porosité, l'acide benzoïque coulé en

plaques minces serait le siège de trois processus élémentaires différents.

1° la diffusion de l'ammoniaque dans les pores préexistants de l'acide benzoïque qui lui serviraient de canaux abducteurs ;

2° la diffusion de l'ammoniaque à travers les portions d'aiguilles transformées en benzoate et

3° la réaction proprement dite de l'ammoniaque avec l'acide benzoïque.

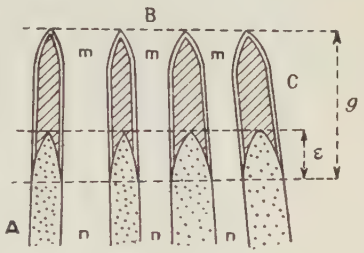


Fig. 19

Quand les processus 2 et 3 c'est-à-dire l'évolution des portions d'aiguilles sont rapides à l'égard de la propagation de la nappe gazeuse, la formule 3 s'applique car le gaz envahit les canaux *mn* (fig. 19) formés par les pores de l'échantillon, mais sa pression devient décroissante car il est fixé aussitôt par les parois. Quand l'évolution est relativement lente, la chute de pression tend à se localiser dans la couche ε des aiguilles en voie d'évolution et la vitesse observée est constante. Si l'hypothèse est exacte, c'est à-dire si on admet que toutes les variations observées ne tiennent qu'à la porosité plus ou moins grande de la plaquette, provenant des différences de cristallisation, elles-mêmes influencées par certaines impuretés, il devrait être aussi possible de provoquer des variations analogues avec un même acide en modifiant simplement les conditions de sa solidification.

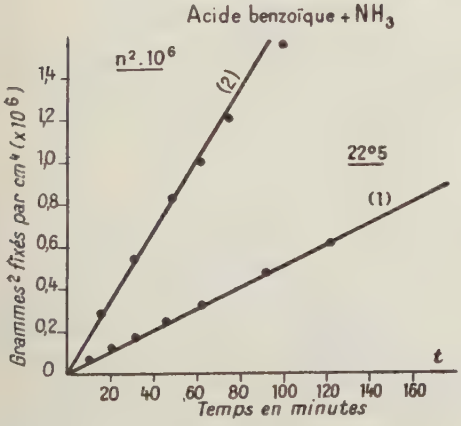


Fig. 20.

En effet, une plaquette taillée dans une masse d'acide R. P. abandonnée après fusion à un refroidissement très lent est moins active que toutes les autres étudiées jusqu'alors (figure 20, courbe 1).

L'acide benzoïque traité de cette manière acquiert un aspect compact et cristallise en aiguilles horizontales. Les plaquettes de cet acide ont

été taillées parallèlement au plan des aiguilles et polies comme les autres. Pour avoir une plus grande certitude on a réalisé un cas limite différent ; on a reproduit des plaquettes comparables au produit de coulées sans avoir fondu l'acide benzoïque en comprimant dans un moule, sous une pression de quelques kilogrammes, de l'acide R. P. finement pulvérisé. Ces échantillons assez friables et par conséquent

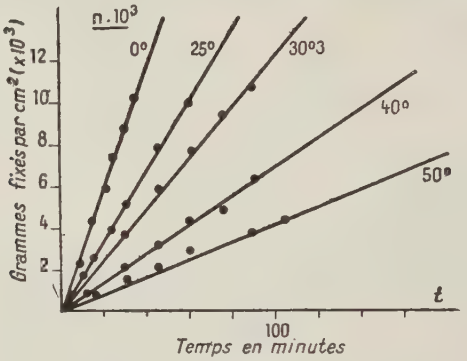


Fig. 21.

peu compacts ont donné des résultats de même ordre que le même acide fondu et coulé, (figure 20, courbe 2).

L'influence de la température sur la vitesse de transformation de

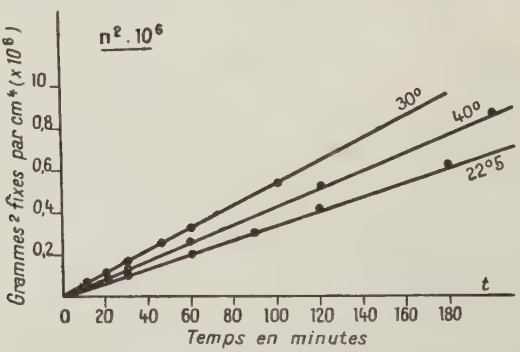


Fig. 22.

l'acide benzoïque est aussi différente dans les deux cas ; quand on opère avec les plaquettes plus ou moins poreuses soumises au régime dit régime de réaction, la vitesse de neutralisation diminue quand la température croît de 0° à 50° C, toutes autres conditions étant égales (fig. 21).

La figure 22 représente quelques isothermes obtenues avec l'acide

R. P. abandonné à la cristallisation lente. La vitesse de neutralisation croît entre 0° et 30° C, passe par un maximum et diminue quand la température s'élève.

La figure 23 représente quelques isothermes obtenues avec l'acide R. P. sublimé, fondu et coulé en plaquettes, qui peut être considéré comme un cas intermédiaire. La vitesse de neutralisation croît quand la température s'élève de 0° à 50° C avec un coefficient thermique diminuant quand la température s'approche de 50° C.

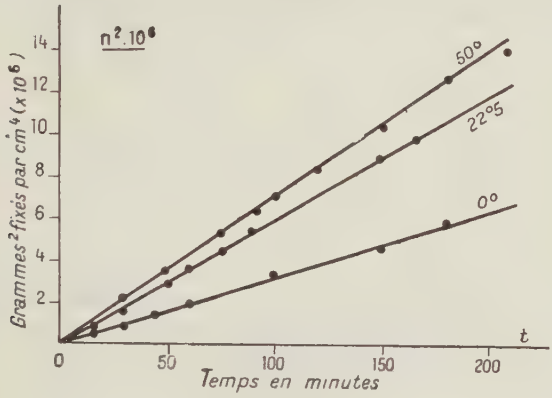


Fig. 23.

2° *Neutralisation de l'acide benzoïque en aiguilles.*

Pour éviter bon nombre de facteurs non mesurables qui régissent donc la neutralisation de l'acide benzoïque en plaquettes (différence de cristallisation difficilement repérable, porosité non uniforme influencée par des traces d'impuretés et autres), on pouvait songer à opérer sur un cristal unique. Faute de méthode simple de préparation d'un échantillon suffisamment gros, nous avons examiné le comportement d'une collection de cristaux indépendants les uns des autres, en utilisant les aiguilles d'acide benzoïque provenant de la sublimation du produit d'origine. On les prépare en laissant fondre sur un bain de sable de l'acide benzoïque dans une capsule couverte d'un entonnoir en verre ; on recueille les aiguilles déposées sur les parois de l'entonnoir en le secouant, après des intervalles de temps égaux et courts (toutes les 5 minutes au plus) pour n'avoir que des aiguilles très fines. Les cristaux ainsi préparés ont une forme voisine de celle d'un cylindre, ce qui nous a permis d'évaluer les résultats expérimentaux en appliquant la formule 9 :

$$F(m) \equiv \left(\frac{1}{\Delta - 1} + m\right) \log [1 + (\Delta - 1)m] + (1 - m) \log (1 - m) = \mathcal{K}t$$

où :

$$\mathcal{K} = \frac{0{,}4343.16\,\mathfrak{M}\,\Sigma(\mu_i h_i)}{d_0^2 \mathcal{D}}$$

d_0, diamètre initial du fil en centimètres, toutes les autres notions restant les mêmes.

Pour le système acide benzoïque-ammoniaque le coefficient d'expansion Δ est égal à 1,24, les masses moléculaires de l'acide et du sel étant : $\mathfrak{M} = 122{,}05$ et $M = 139{,}08$ et leurs densités 1,33 et 1,22.

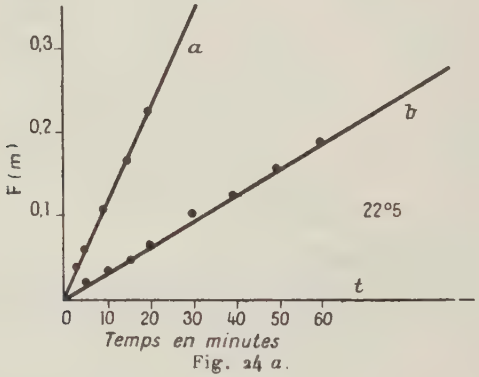


Fig. 24 *a*.

Les épaisseurs probables (voir « Mesures dimensionnelles ») de diverses préparations étaient comprises entre 40 et 125 microns. Cela rendait les résultats apparemment irreproductibles, car, toutes autres conditions physiques égales, pour les mêmes intervalles de temps, les $F(m)$ correspondantes sont inversement proportionnelles aux carrés des épaisseurs moyennes (voir formule 9). On tournait cette difficulté en appliquant la loi de M. Valensi dite « des temps correspondants », c'est-à-dire en prenant pour variable indépendante non pas le temps t mais le quotient τ de ce dernier par le carré de l'épaisseur probable d_0^2. Ainsi la constante $\mathcal{K}$ de la nouvelle formule :

$$F(m) \equiv (4{,}167 + m) \log (1 + 0{,}24m) + (1 - m) \log (1 - m) = \mathcal{K}\tau$$

devient indépendante de l'épaisseur de l'échantillon.

Ainsi deux expériences faites avec des aiguilles provenant d'une sublimation de l'acide benzoïque R. P., des diamètres probables égaux respectivement à 110 microns et 50 microns toutes autres conditions physiques maintenues égales (température 22°5 C et la pression à 760 mm. Hg), montrent un très grand écart quand on considère les $F(m)$ en fonction du temps t (fig. 24 *a*). Cet écart devient minime quand on change les coordonnées en prenant comme variable indépen-

dante les temps correspondants τ au lieu de t (fig. 24 *b*). Dans toutes les figures qui suivront relatives aux systèmes Acide + NH_3 τ a été exprimé en minutes/cm². La figure 25 représente les deux courbes de

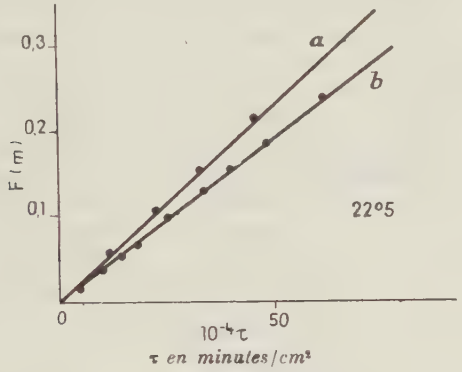


Fig. 24 *b*.

répartition qui correspondent aux deux expériences mentionnées. Les droites représentatives montrent que la $F(m)$ est bien proportionnelle au temps.

Plusieurs expériences ont été faites à chaque température, leurs

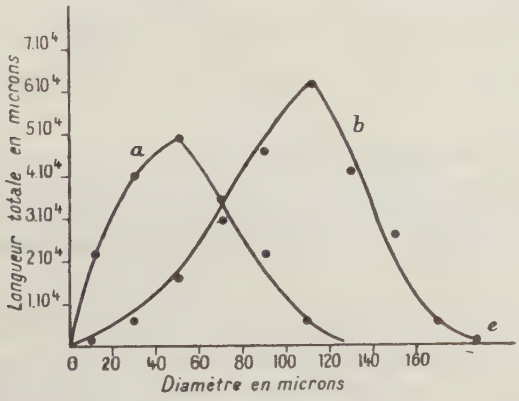


Fig. 25

écarts sont inférieurs à l'erreur maxima résultant des mesures des diamètres, qui ne peuvent être connus qu'à 3 microns près (le plus petit intervalle du micromètre mesurant 5 microns). Pour des aiguilles de diamètre égal à 60 microns cela correspond à une erreur relative de 10 o/o sur le coefficient $\mathcal{K}$, mais de 5 o/o seulement sur le degré

d'évolution m. Les résultats des expériences coïncidaient très souvent, sinon on choisissait des expériences donnant les valeurs médianes.

L'étude microscopique des aiguilles avant et après réaction explique aisément cette bonne reproductibilité. L'aiguille d'acide benzoïque est transparente et continue avant la réaction, elle devient sillonnée de traits très fins, le produit d'attaque d'un cristal unique d'acide benzoïque consistant en une multitude de cristaux très petits de benzoate, orientés au hasard, dont on aperçoit au microscope les plans de jonction. C'est le long de ces limites cristallines, créées par la réaction, que semble diffuser le gaz ammoniac vers l'acide benzoïque inaltéré et leur régularité, dans les conditions physiques données, expliquerait la constance des résultats et constituerait la différence essentielle avec le cas des plaquettes coulées à porosité préexistante.

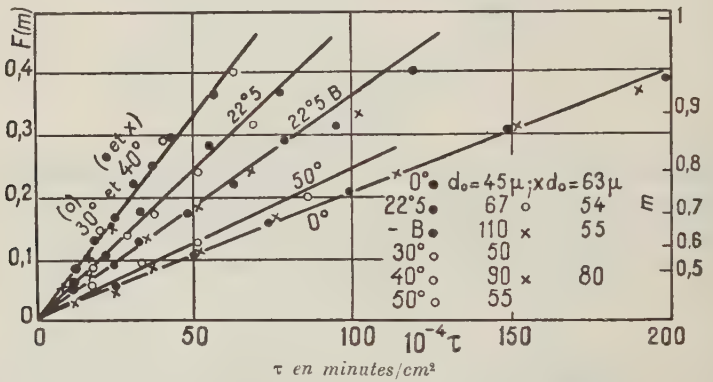


Fig. 26.

L'influence de la température sur la vitesse de la neutralisation des aiguilles de l'acide benzoïque R. P. se dégage du réseau présenté sur la figure 26. La vitesse de la neutralisation croît entre 0° et 30° C, passe par un maximum, puis décroît quand la température continue à s'élever.

3° *Neutralisation de l'acide benzoïque pulvérisé.*

Pour suivre la vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque pulvérisé, on employait une poudre d'acide benzoïque fondu, broyé dans un mortier d'agathe et trié entre deux tamis de mailles relativement voisines (150-250). Ce premier classement est loin d'être parfait, une fine poussière restant adhérente au grain de calibre normal. On parachevait le triage en étalant la poudre sur un verre de montre que l'on recouvre d'un verre identique, en secouant et en retournant ce dispositif, essuyant à chaque fois le couvercle. Les particules les plus

menues ont tendance à rester collées sur le verre ; ainsi, le résidu finit par ne plus montrer au microscope que des grains réguliers. Comme pour les aiguilles chaque préparation se caractérise par sa courbe de répartition (voir « Mesures dimensionnelles »).

L'équation *11* relative à la transformation des sphérules s'écrit dans le cas de la neutralisation de l'acide benzoïque en poudre :

$$F(m) \equiv 5,167 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 4,167(1+0,24m)^{\frac{2}{3}} = C\,\frac{t}{e_0^2}$$

ou, en introduisant la notion de « temps correspondant » ici définie, comme le quotient du temps t par le carré du diamètre probable de la poudre :

$$F(m) \equiv 5,167 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 4,167(1+0,24m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}'\tau$$

devenant un coefficient indépendant des dimensions des grains.

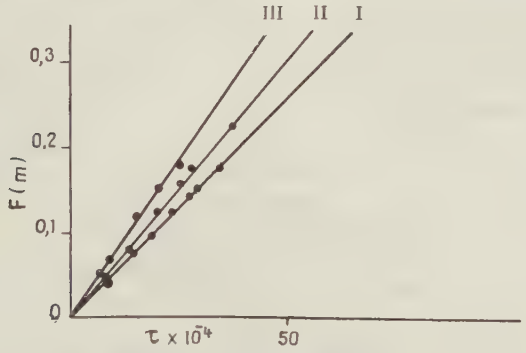


Fig. 27.

I. 22°5 $e_0 = 60$ μ. — II. 24° $e_0 = 55$ μ. — III 30° $e_0 = 50$ μ.

La figure 27 exprime les résultats des expériences effectuées à diverses températures sous la pression de l'ammoniaque égale à 760 mm. La représentation rectiligne obtenue montre que la marche de la neutralisation obéit à la loi théorique.

D'autre part, l'influence de la température sur la vitesse de neutralisation ainsi que le rapport des coefficients indiquent un mécanisme pareil à celui de la neutralisation des aiguilles.

4° *Influence de la pression sur la vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque par l'ammoniaque.*

L'influence de la pression sur la vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque a été étudiée par deux méthodes différentes :

1° par une série d'expériences à pressions différentes maintenues *constantes* tout le long des expériences ;

2° par des expériences à pression continuellement décroissante et volume constant de l'ammoniaque. Le gaz ammoniac employé était de

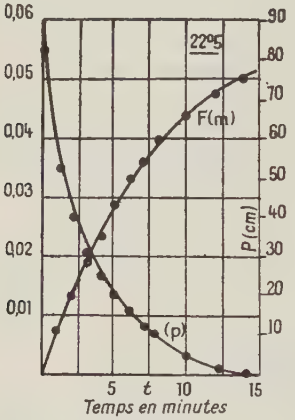


Fig. 28

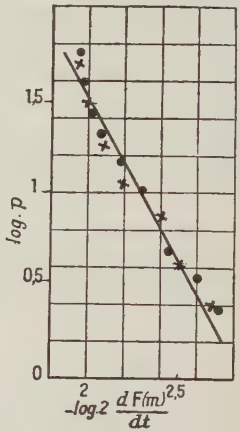


Fig. 28 *a*

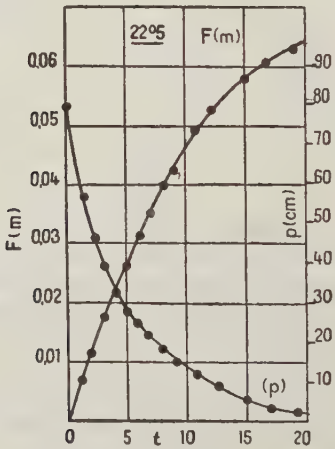


Fig. 28 *b*.

l'ammoniaque provenant de la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal préparé par la méthode indiquée page 22.

Les expériences à pression décroissante et volume constant ont été effectuées dans le même appareil qui nous servait pour les expériences à pressions constantes, mais au lieu de faire les mesures de variations de

volume, on maintenait constant le volume total du gaz dans l'appareil par le jeu du réservoir à mercure (en le baissant progressivement) et on relevait à des intervalles de temps réguliers la pression du gaz au moyen d'une lecture barométrique et des mesures de niveaux dans les deux branches du mesureur. En connaissant le volume de l'appareil, étalonné préalablement, et les températures du laboratoire et du thermostat, on calculait la quantité d'ammoniaque fixée sur l'acide benzoïque.

La représentation graphique d'une expérience faite à 22°5 comporte une courbe p (fig. 28) qui donne les variations chronométriques de la pression et la courbe $F(m)$ également en fonction du temps. Les cour-

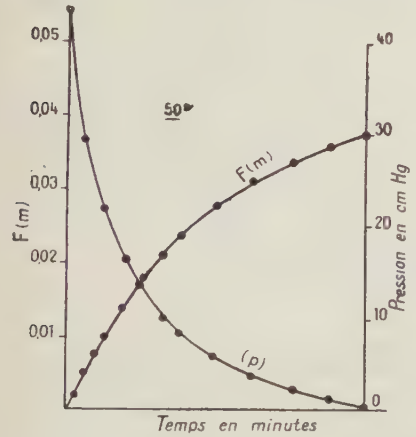


Fig. 29.

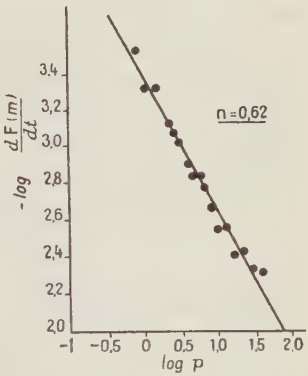


Fig. 29 *a*.

bes de $F(m)$ ne sont plus rectilignes quand la pression varie. Il s'ensuit que la vitesse change sous l'influence de la pression et les pentes de ces courbes à chaque point indiquent les vitesses de l'évolution à la pression correspondante. S'il existe un ordre constant de la réaction par rapport à la phase gazeuse, c'est-à-dire si $\frac{dF(m)}{dt} = Kp^n$ les logarithmes de vitesses doivent être proportionnels aux logarithmes de pressions correspondantes :

$$\log \frac{dF(m)}{dt} = n \log p + \log K.$$

En effet, en déterminant les différentielles en leur substituant des petites variations finies de $F(m)$ pour de petits intervalles de temps et en relevant les pressions moyennes correspondantes de la courbe p, on arrive à prouver qu'un pareil ordre existe et qu'il est voisin de 0,6 à 22°5 (fig. 28 *a*).

Des expériences identiques faites à 0°, 30° et 50° C montrent qu'il est différent à chaque température et est compris entre 0,56 et 0,8

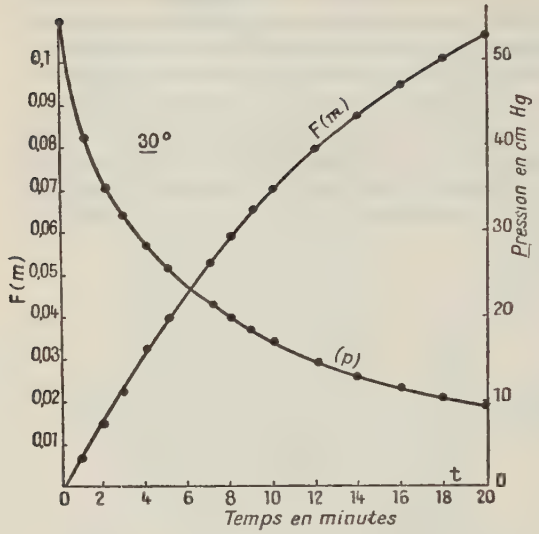


Fig. 30.

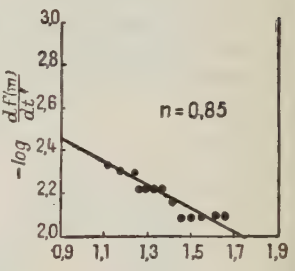


Fig. 30 *a*.

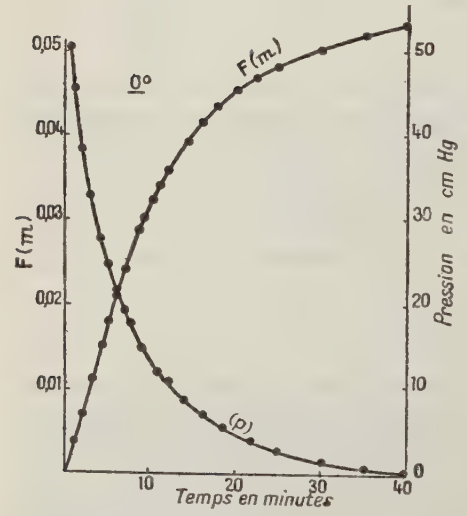


Fig. 31.

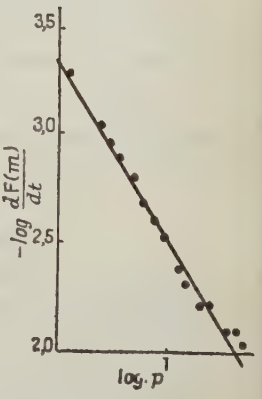


Fig. 31 *a*.

(fig. 29, 30, 31, 29 *a*, 30 *a*, 31 *a*). Ces résultats se trouvent confirmés par une série d'expériences effectuées à 22°5 sur des aiguilles, sous différentes pressions d'ammoniaque.

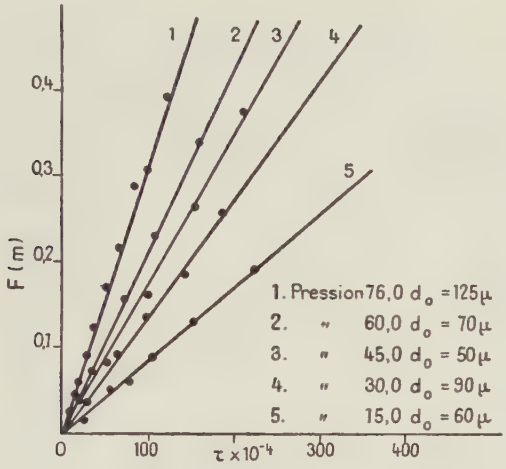


Fig. 32.

Sur la figure 32 les temps correspondants en minutes/centimètre carré sont portés sur l'axe des abscisses, les ordonnées étant les F(m). En

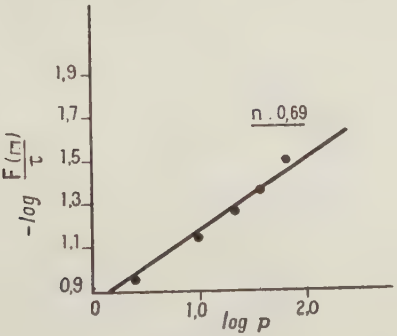


Fig. 32 *a*.

portant les logarithmes des pressions correspondantes (fig. 32 *a*), sur l'axe des abscisses et les logarithmes des pentes $K = \frac{F(m)}{\tau}$ sur l'axe des ordonnées on a encore une ligne droite et on trouve une valeur de l'ordre n assez rapprochée de celle des expériences à pression décroissante et volume constant 0,6-0,7.

L'étude de l'influence de la pression sur la neutralisation de l'acide benzoïque n'était faite que sur l'acide en forme d'aiguilles, car une étude pareille sur l'acide benzoïque coulé en plaquettes minces s'avérait

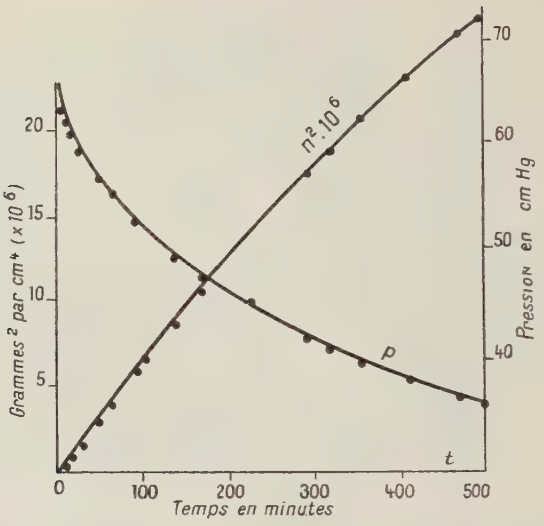


Fig. 33.

impossible, *a priori*, à cause de la complexité du phénomène dans ce cas. Une expérience faite sur une plaquette provenant de la coulée

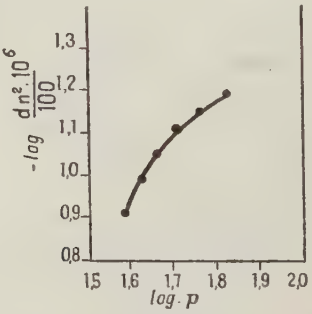


Fig. 33 *a*.

d'acide benzoïque Poulenc pur dont la figure 33 représente les résultats a confirmé nos suppositions. L'influence de la pression apparaît nettement, mais elle ne se traduit pas par un ordre constant. Il est fractionnaire au début et il augmente au cours de l'évolution de l'échantillon (fig. 33 *a*).

B. — Acide cinnamique-ammoniaque

a) *Neutralisation de l'acide cinnamique en poudre.*

Pour suivre la vitesse de formation du cinnamate d'ammonium, j'ai employé l'acide cinnamique Poulenc purifié par la méthode indiquée page 23. Deux expériences effectuées à 25° C sous la pression d'une atmosphère d'ammoniaque avec l'acide rapidement coulé en plaques très minces, 0,05 mm. d'épaisseur, sont représentées sur la figure 34. Le temps en minutes est porté sur l'axe des abscisses, la quantité d'ammoniaque en grammes par centimètre carré n en ordonnées.

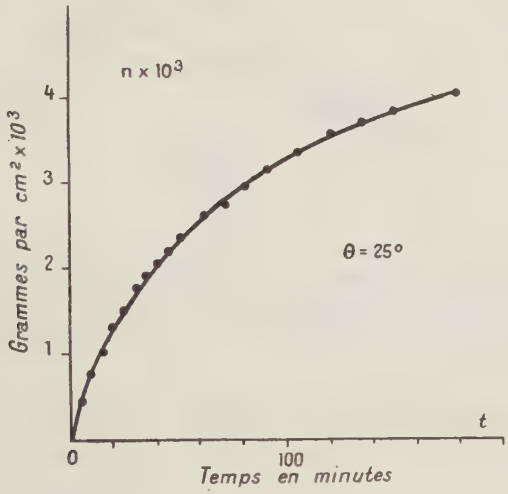


Fig. 34.

L'allure des courbes des n, qui fléchissent vers l'axe des abscisses pour les temps croissants rappelle les courbes représentatives de la neutralisation d'acide benzoïque coulé ou comprimé. L'aspect de l'échantillon après transformation, qui était plan avant la réaction et qui devient très courbé, comme une planche séchée inégalement sur ces deux surfaces, et admet une asymétrie préalable de l'échantillon, est aussi identique à celui de plaquettes d'acide benzoïque.

En renonçant à l'étude de plaquettes, le processus de leur transformation amenant une quantité trop grande de facteurs inconnus et non mesurables contrairement au but de notre travail, dans lequel nous nous efforçâmes de limiter leur nombre autant que possible, j'ai passé tout de suite aux recherches sur la transformation de la poudre de

l'acide cinnamique pur, fondu, pulvérisé et soigneusement trié. Les grains obtenus avaient une grosseur comprise entre 15 et 65 microns avec une fréquence très prononcée au voisinage de 40 et 45 microns. Le gaz ammoniac était, comme dans les expériences précédentes, desséché sur une colonne de potasse avant son introduction dans l'appareil mesureur.

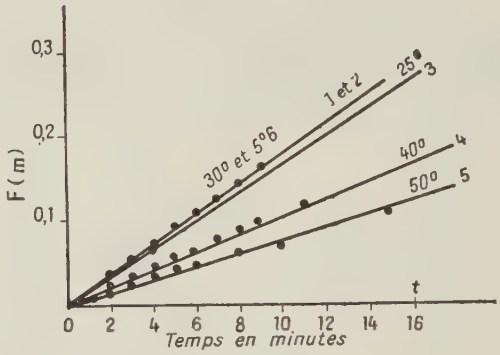
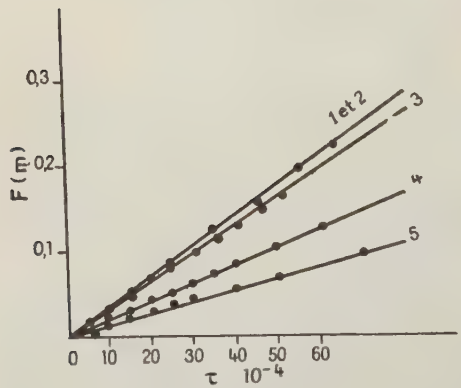


Fig. 35.

L'équation de M. Valensi qui représente l'évolution des poudres s'écrit dans le cas de cinnamate d'ammonium, compte tenu des densités et des poids moléculaires de l'acide cinnamique et du cinnamate d'ammonium :

$$F(m) \equiv 7{,}289 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 6{,}289(1 + 0{,}159m)^{\frac{2}{3}} = C\frac{t}{e_2^0} = \mathcal{K}\tau$$



$\tau \times 10^{-4}$

Fig. 35 *a*.

(m, taux d'évolution ; e_0, épaisseur la plus probable des grains ; t, temps ; $\tau = \frac{t}{e_2^0}$, C et $\mathcal{K}$ constantes qui dépendent des conditions physiques).

Les figures 35 et 35 *a* représentent la $F(m)$ tantôt en fonction du temps t en minutes, tantôt en fonction des « temps correspondants » $\tau = \frac{t}{e_0^2}$, en minutes/cm².

d'une série d'expériences effectuées à différentes températures et à la pression d'une atmosphère d'ammoniaque. La vitesse de la transformation reste quasi constante quand la température passe de 5°6 jusqu'à 30° C. Elle diminue quand on continue à élever la température.

b) *Influence de la pression.*

L'influence de la pression sur la vitesse de la neutralisation de l'acide cinnamique a été étudiée dans une série d'expériences à diffé-

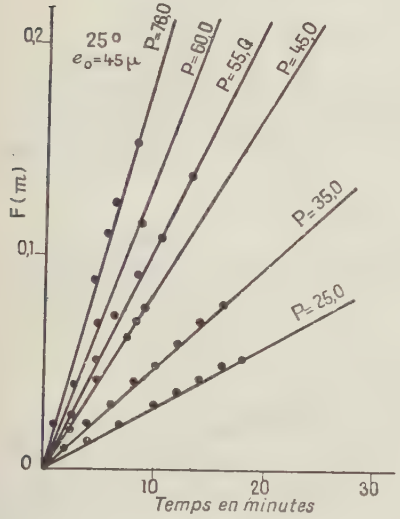


Fig. 36.

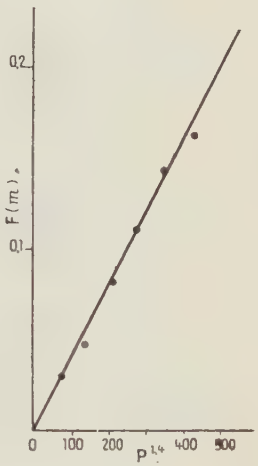


Fig. 36 *a*.

rentes pressions d'ammoniaque et par des expériences isochores toutes effectuées à 25° C. Les résultats représentés sur la figure 36 concordent très bien en ce sens qu'ils indiquent tous des pentes proportionnelles à la puissance 1,4 de la pression d'ammoniaque (en atmosphères), la pente de l'isochore (fig. 37) étant aussi égale à 1,4.

C. — Récapitulation et commmentaires de résultats obtenus par l'action d'ammoniaque sur les acides

1° La neutralisation des acides benzoïque et cinnamique par l'ammoniaque est une réaction dont la vitesse traduit la vitesse de diffusion du gaz et elle suit la loi de Fick, c'est-à-dire que la quantité de matière

transformée après un temps t est proportionnelle à la racine carrée du temps. L'acide benzoïque coulé en plaques minces fait exception à cause de la macroporosité subsistant en partie après sa transformation en benzoate.

A la température et pression constantes la fraction de l'acide benzoïque évoluée au bout de t minutes est donnée par les trois équations suivantes :

a) Evolution des plaquettes :

$$Q^2 = \alpha t.$$

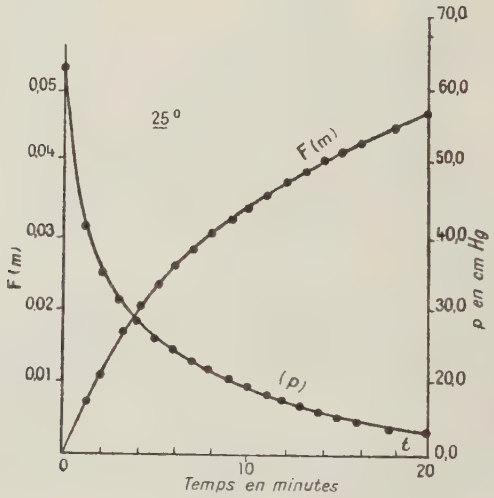


Fig. 37.

b) Evolution des aiguilles :

$$F(m) \equiv (4,167 + m)\log(1 + 0,24m) + (1 - m)\log(1 - m) = \mathcal{C}\frac{t}{d_0^2} = \mathcal{K}\tau.$$

c) Evolution des poudres :

$$F(m) \equiv 5,167 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 4,167(1 + 0,24m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{C}'\frac{t}{e_0^2} = \mathcal{K}'\tau$$

d_0 et e_0 représentant respectivement les diamètres les plus probables des aiguilles et des grains ; α, $\mathcal{K}$ et $\mathcal{K}'$ sont des constantes liées aux conditions physiques.

2° Explicitons ces trois constantes :

α évalué en carrés d'équivalents grammes par centimètre carré et par minute est égal à :

$$\alpha = \frac{2\mu HD.\overline{17}^2}{M} \qquad \text{(formule 3)}$$

$\mathcal{K}$ et $\mathcal{K}'$ évalués en cm^2/minutes sont égaux à :

$$\mathcal{K} = \frac{0{,}4343 \times 16\mu H.\partial\mathcal{R}}{\mathcal{D}} \qquad \text{(formule 9)}$$

et :

$$\mathcal{K}' = \frac{4 \times 2\mu H.\partial\mathcal{R}}{\mathcal{D}}. \qquad \text{(formule 11)}$$

Une simple division nous indique que ces constantes doivent être en cas d'un mécanisme unique pour les trois formes différentes du solide, en rapport tel que :

$$\alpha = 0{,}00784\mathcal{K} = 0{,}00686\mathcal{K}'.$$

Pour la pression d'ammoniaque de 760 mm. de Hg et à la température 22°5 C ces constantes prennent les valeurs suivantes :

TABLEAU II

Acide	α	$0{,}00784\mathcal{K}$	$0{,}00686\mathcal{K}'$
P_1	6.10^{-8}		
C_1 (analogue à RP_1)	2.10^{-8}	RP_1	
C_2	$5{,}5.10^{-9}$	$3{,}8.10^{-9}$	$4{,}1.10^{-9}$
RP_1 (cristallisation plane)	5.10^{-9}		

Il se dégage de ce tableau que le α de plaquettes provenant de la cristallisation lente se rapproche le plus des résultats obtenus par les expériences faites sur les aiguilles d'acide benzoïque, tandis que les valeurs des α pour les autres plaquettes d'acide benzoïque coulé sont beaucoup trop fortes (jusqu'à 10 fois). Ceci est probablement dû à ce que les aires des plaquettes mesurées géométriquement sont plus petites que la superficie réelle du produit attaqué.

3° L'influence de la température sur la vitesse de la neutralisation de l'acide benzoïque peut être résumée dans le tableau suivant :

Tableau III

Température centigrade	α	$\mathcal{K}$ exp.	$\mathcal{K}$ calc. par rapport à α	$\mathcal{K}'$ exp.	$\mathcal{K}'$ calc. par rapport à α
0°		$2,1.10^{-7}$			
22°5	$5,1.10^{-9}$	5.10^{-7}	$3,8.10^{-9}$	$5,25.10^{-7}$	$4,1.10^{-9}$
24°				$6,25\ 10^{-7}$	
30°	5.10^{-9}	$6,5.10^{-7}$	$4,9\ 10^{-9}$	$7,55.10^{-7}$	$4,98.10^{-9}$
40°	$4,3.10^{-9}$	6.10^{-7}	$4,56.10^{-9}$		
50°		$2,5.10^{-7}$			

4° Pour la température de 22°5 C la constante $\mathcal{K}$ dépend de la pression p exprimée en atmosphères de la manière suivante :

$$\mathcal{K} = 5.10^{-7} p^{0,6}.$$

5° Dans l'étude du système acide cinnamique + NH_3, nous constatons que :

a) La vitesse de la neutralisation obéit à la loi parabolique.

b) La constante $\mathcal{K}$ de la formule 11 prend pour la pression de 760 mm. d'ammoniaque les valeurs suivantes :

Tableau IV

Température centigrade	$\mathcal{K}$ cm³/minute
5°6	$3,4.10^{-7}$
25°	$3,5.10^{-7}$
30°	$3,5.10^{-7}$
40°	$2,1.10^{-7}$
50°	$1,5.10^{-7}$

A 25° elle dépend de la pression p exprimée en atmosphères, comme il suit :

$$\mathcal{K} = 3,5.10^{-7} p^{1,4}.$$

6° En rapprochant les chiffres des tableaux III et IV nous voyons que les constantes sont du même ordre de grandeur et si l'influence de la température n'est pas tout à fait analogue, car elle comporte un maximum dans le système acide benzoïque-ammoniaque tandis qu'elle semble se

palier avant une région de décroissance dans le système acide cinnamique-ammoniaque, le coefficient thermique est très faible dans les deux cas. L'influence de la pression est nettement différente mais, comme nous le verrons par la suite, dans l'intervalle restreint des mesures pratiquées ces deux systèmes peuvent être considérés comme deux portions particulières d'une même évolution générale.

7° L'étude de la neutralisation de l'acide benzoïque en poudre nous a aussi fourni des résultats directement comparables aux résultats de Hantsch et Wiegner, qui ont abandonné leurs recherches sur ce sujet, à cause d'irreproductibilité des résultats. Cette irreproductibilité était due à leur mode opératoire. Ils ont employé des poudres tassées dans un tube étroit et mélangées avec du verre pilé, pour empêcher leur agglomération au cours de l'expérience. En opérant de cette façon, ils n'ont pas tenu compte :

a) de l'absorption parasite de l'ammoniaque par le verre qui devait être assez élevée, vu la grande surface du verre pilé ;

b) de l'entassement de la poudre qui faussait leurs résultats.

Les courbes pointillées de la figure 38 rapportent des données de Hantsch d'une part, et de Hantsch et Wiegner d'autre part. Il n'y a aucune espèce de concordance entre ces deux séries de mesures ni entre l'une quelconque d'entre elles et les nôtres. Certes les températures utilisées n'étaient pas les mêmes, et les grosseurs des grains, dont les auteurs n'ont indiqué que très sommairement le mode de triage, sont probablement différentes, mais les courbes représentatives ne sont pas des droites. Elles sont en forme de *S* caractérisées par un point d'inflexion.

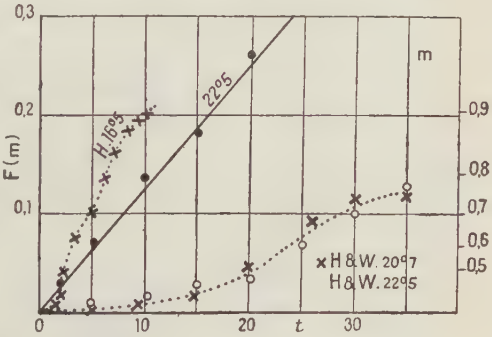


Fig. 38.

Pour voir si vraiment les conditions mentionnées de leurs expériences (entassement et présence du verre) étaient à l'origine de la divergence, nous avons fait un certain nombre d'essais en introduisant à notre tour une poudre d'acide benzoïque dans un petit tube de verre de o,5 cm. de diamètre et 3 cm. de hauteur. Non seulement les expériences n'étaient plus reproductibles, mais aussi nos courbes présentaient alors également un point d'inflexion. Une entre autres coïncide même exactement avec celle de Hantsch et Wiegner (fig. 38) quand, en continuant à entasser la poudre, ils n'ont plus employé de verre pilé.

CHAPITRE V

SYSTÈMES BASES SOLIDES + GAZ CHLORHYDRIQUE

A. — Système β-naphtylamine + ClH

1° *Neutralisation de plaquettes.* — Les plaquettes polies de la β-naphtylamine purifiée et fondue évoluaient avec une vitesse croissante avec le temps (fig. 39). L'aspect de l'échantillon après la réaction expli-

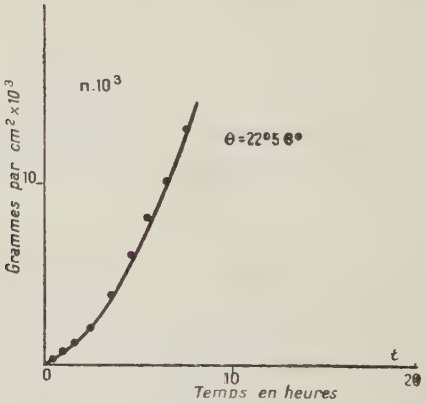


Fig. 39.

que aisément cette allure du phénomène. Les plaquettes de la β-naphtylamine s'effritaient, se cassaient et se courbaient au cours de l'expérience et il semble qu'il ne faut pas chercher à attribuer la forme hyperbolique de la courbe à une autocatalyse, l'augmentation spontanée de la surface survenue pendant la réaction suffit pour l'expliquer.

2° *La cinétique de la neutralisation de la β-naphtylamine pulvérisée* par le gaz chlorhydrique a été suivie surtout par des expériences sur la base purifiée (voir chapitre « Matières premières ») et pulvérisée après fusion. Après un triage soigneux, la poudre soumise à l'examen microscopique révélait des épaisseurs réparties entre 20 et 180 microns,

mais avec une fréquence à maximum très aigu, situé suivant le cas, entre 50 et 80 microns.

Comme dans les systèmes précédents cette épaisseur la plus probable e_0 a été choisie comme mesure dimensionnelle.

Pour représenter l'évolution de la poudre de la β-naphtylamine on s'est servi de l'équation 11, qui s'écrit en tenant compte des densités et masses moléculaires respectives de la base et du sel :

$$F(m) \equiv 6{,}2056 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 5{,}2056(1 + 0{,}1921m)^{\frac{2}{3}} = C\frac{t}{e_0^2} = \mathcal{K}\tau$$

(les notations restent les mêmes que dans les équations précédentes).

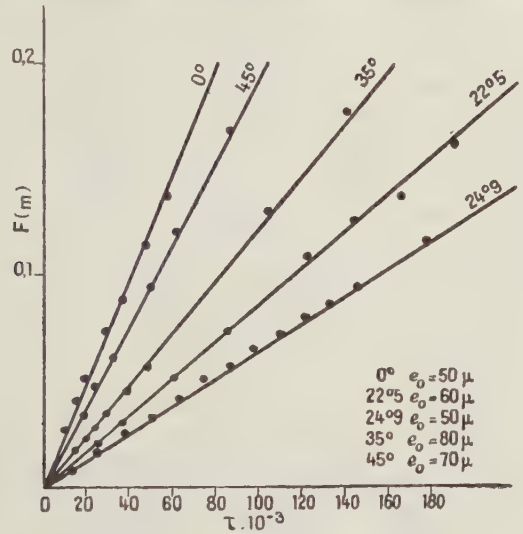


Fig. 40.

La figure 40 exprime les résultats des expériences effectuées à diverses températures, sous la pression normale du gaz chlorhydrique. Le quotient $\tau = \frac{t}{e_0^2}$ est porté en abscisse, la fonction du degré d'évolution $F(m)$ est mise en ordonnée. Cette fonction étant proportionnelle au temps, un processus de diffusion est à envisager encore dans ce cas-là.

L'influence de la température. — La vitesse de neutralisation diminue quand la température croît de 0° à 25° C, passe par un *minimum* vers 25° et augmente quand la température s'élève. Ainsi sous la pression d'une atmosphère du gaz chlorhydrique la constante $\mathcal{K} = \frac{F(m)}{\tau}$ prend les valeurs suivantes à différentes températures :

Tableau V

Température centigrade	$\mathcal{K}$ cm³/heure
0°	$2,6.10^{-6}$
22°5	$0,9.10^{-6}$
24°9	$0,8.10^{-6}$
35°	$1,2.10^{-5}$
45°	$2,0.10^{-6}$

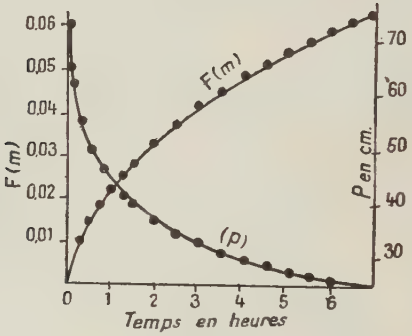


Fig. 41.

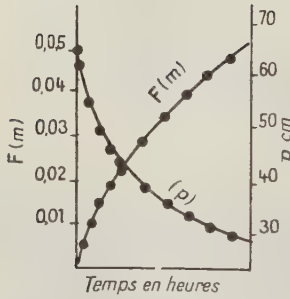


Fig. 42.

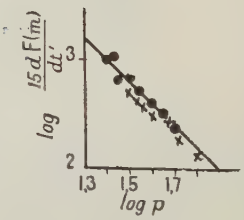


Fig. 43.

La représentation logarithmique des dérivées $\frac{dF(m)}{dt}$ calculées à partir de plusieurs expériences isochores relatives à la température de 24°9 C nous indique qu'on peut considérer cette réaction comme étant du second ordre par rapport au gaz chlorhydrique (fig. 41, 42, 43), c'est-à-dire qu'à la température 24°9 la vitesse de neutralisation de la

β-naphtylamine dépend de la pression p exprimée en atmosphères de la façon suivante :

$$\mathcal{K}_{24^\circ 9} = 0{,}8 \cdot 10^{-6} p^2.$$

B. — Système métanitraniline + Acide chlorhydrique

Le comportement de la métanitraniline sous l'action de ClH est analogue à celui de la β-naphtylamine.

Les droites de la figure 44 traduisent les résultats de plusieurs expériences effectuées à différentes températures sur la poudre de la métanitraniline purifiée P. F. 111°8. Sur cette figure les « temps correspondants » sont portés à l'abscisse et aux ordonnées sont mises les valeurs de la $F(m)$ calculées à partir des valeurs expérimentales du degré d'évolution m. La métanitraniline étant en état de poudre, cette fonction s'écrit :

$$F(m) \equiv 5{,}3125 - (1 - m)^{\frac{2}{3}}$$

$$- 4{,}3215(1 + 0{,}2314m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\tau.$$

Fig. 44.

Le triage de la métanitraniline était fait au moyen d'un jeu de tamis de soie aux mailles très régulières.

Les épaisseurs de grains étaient comprises entre 30 et 60 microns.

L'influence de la température sur la vitesse de la neutralisation de la métanitraniline est tout à fait comparable à celle déjà observée pour le système β-naphtylamine + ClH. Elle diminue quand la température à laquelle se passe le phénomène monte de 0° à 40° C, elle passe par un minimum vers cette température et commence à augmenter quand la température continue à croître.

La constante $\mathcal{K} = \frac{F(m)}{\tau}$ prend les valeurs suivantes à la pression constante d'une atmosphère d'acide chlorhydrique et à diverses températures :

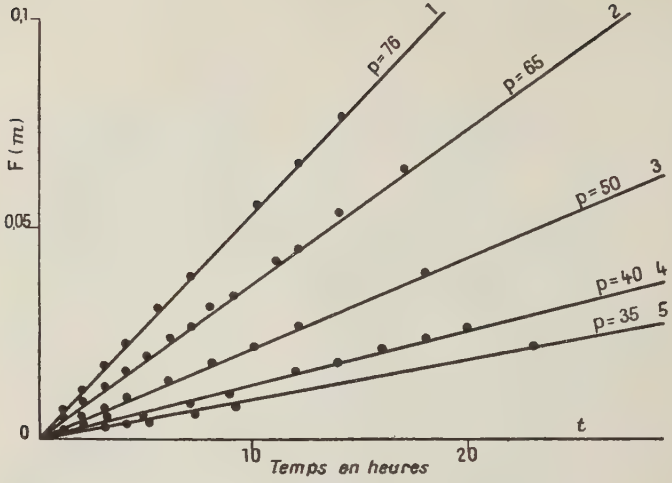


Fig. 45.

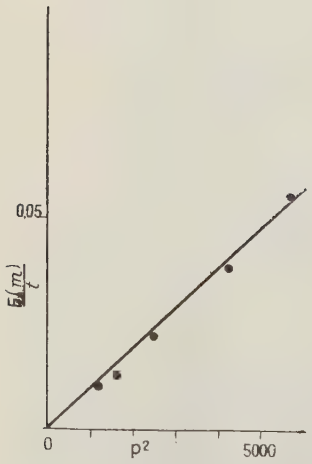


Fig. 45 *a*.

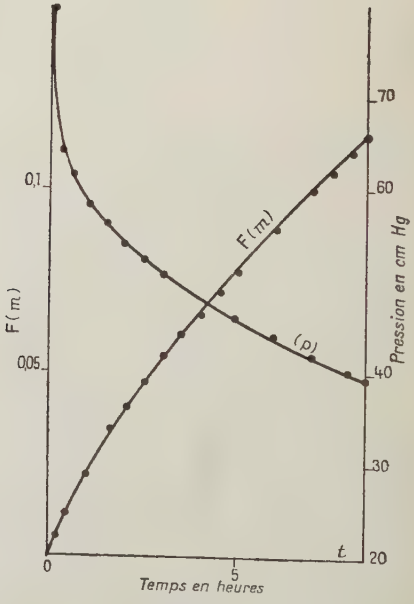


Fig. 46.

TABLEAU VI

Température centigrade	$\mathcal{K}$ cm³/heure
0°	$4,75.10^{-5}$
25°	$2,65.10^{-5}$
30°	$2,50.10^{-5}$
40°	$2,15\ 10^{-5}$
50°	$3,10.10^{-5}$

L'influence de la pression se retrouve également identique imposant à la réaction l'ordre 2, par rapport à l'atmosphère gazeuse. Ceci résulte des expériences isothermes effectuées à 25° C représentées sur la figure 45 et des expériences isochores dont une est présentée sur la figure 46. Les pentes des droites de la figure 45 représentées en fonction des carrés de pressions correspondantes forment une droite passant par l'origine (fig. 45 *a*).

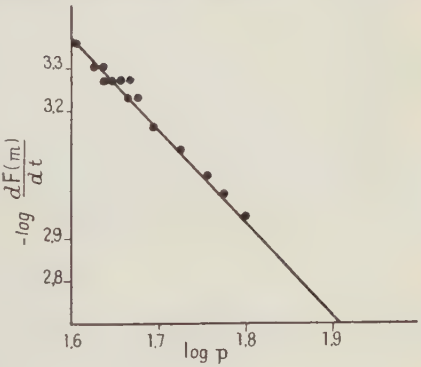


Fig. 46 *a*.

Les logarithmes des dérivées $\frac{dF(m)}{dt}$ donnent eux aussi une droite en fonction des logarithmes des pressions moyennes, ce qui implique un ordre constant de la réaction et en plus le rapport $\Delta \log \frac{dF(m)}{dt} / \Delta \log p$ est égal à 2.

CHAPITRE VI

ESSAI D'INTERPRÉTATION GÉNÉRALE (1)

I. — Rappelons tout d'abord, en les précisant s'il y a lieu, quelques-unes des idées émises pour expliquer la nature intime des processus de diffusion dans les phases solides et en particulier les mécanismes générateurs des réactions $A_{sol.} + B_{gaz} = C_{sol.}$

A. Ecoulement hydrodynamique. — Imaginons le corps C criblé de canaux très fins, perpendiculaires à sa surface externe et représentant plus particulièrement les limites granulaires : sauf dans quelques cas, tel que celui de la perméabilité de la silice à l'hydrogène, le diamètre des molécules gazeuses est en effet nettement plus grand que celui des pores normaux des réseaux cristallins. Il est clair que les molécules réactives possèdent la pression p de la phase gazeuse au voisinage de l'interface $B - C$, et la pression zéro, maintenue par l'absorption continuelle, au voisinage de l'interface C — A.

a) *Un écoulement visqueux* se manifesterait si le diamètre d des canaux (supposés circulaires) est supérieur à l'ordre des libres parcours (1/20 de micron sous les conditions normales). Le débit en *volume* est alors donné par la loi de Poiseuille :

$$I = \frac{\pi d^4 n s}{128 \eta g} p$$

($\pi = 3,14\ldots$; $n =$ nombre de canaux par unité de section ; $\eta =$ coefficient de viscosité du gaz ; g et $s =$ épaisseur et surface de C). Le débit en *molécules* sera donc, en prenant $\frac{p}{2}$ comme pression moyenne du gaz à l'intérieur des deux canaux :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\pi d^4 n p^2}{256 \eta RT} \cdot \frac{s}{g}.$$

Ainsi la constante μH de l'équation (3) serait égale à :

$$\mu H = \frac{\pi d^4 n p^2}{256 \eta RT}. \qquad (12)$$

(1) Communication en collaboration avec G. Valensi (*Soc. chim. de France*, section de Montpellier, séance du 12-7-1941. Résumé : *Bull. Soc. Chim.* [5], 9, 1942, 260).

Toutes autres conditions égales, la vitesse de réaction serait proportionnelle au carré de la pression. Elle diminuerait quand la température s'élève.

b) *Un écoulement moléculaire* se manifesterait par contre si d est inférieur aux libres parcours, et la loi de Knudsen conduirait à l'expression :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Kd^3np}{\sqrt{T}} \cdot \frac{s}{g} \quad (K = \text{constante}).$$

L'on aurait alors :

$$\mu H = \frac{Kd^3np}{\sqrt{T}}. \qquad (13)$$

La vitesse de réaction serait proportionnelle à la pression et inversement proportionnelle à la racine carrée de la température, ce qui implique une décroissance moins rapide que dans le cas précédent.

B. Diffusion intercristalline. — En fait, les formules (12) et (13) n'avaient jamais jusqu'ici trouvé leur application pratique car, dans tous les cas étudiés, la vitesse de réaction augmentait avec la température. Certains auteurs (comme Ward (32) pour rendre compte de la dissolution de l'hydrogène dans le cuivre) ont cependant conservé l'hypothèse d'un écoulement dans des microcanaux mais en considérant les particules du gaz immobilisées pour la plupart le long des parois à cause de leur *adsorption*. Ce n'est qu'à la faveur de chocs privilégiés, d'autant plus fréquents que la température est plus haute, que quelques-unes d'entre elles acquièrent une énergie suffisante pour vaincre les forces attractives, et ainsi leur permettre de diffuser. Cette idée a été développée par Lennard Jones (27) et appliquée par Alty (28) puis Barrer (29) pour expliquer la perméabilité de la silice à différents gaz.

Ainsi, si W est, par particule-gramme, l'énergie minima qui confère la mobilité (énergie d'activation), le coefficient de diffusion μ serait lié à la température absolue par une équation de la forme :

$$\mu = Ke^{-W/RT}$$

(K étant un coefficient qui dépend de certaines constantes moléculaires du gaz diffusant, en même temps que de la microstructure de C).

Il nous paraît précisément utile d'expliciter certains facteurs de cette microstructure en posant :

$$K = K_1 dn$$

(K_1 désignant une autre constante ; d et n, comme plus haut, le diamètre des canaux et leur nombre par unité de section ; le produit de ces deux quantités est proportionnel au périmètre coupé par le cheminement latéral, ce qui est l'équivalent de la surface dans la diffusion à trois dimensions).

Nous supposerons enfin que l'adsorption obéit à l'isotherme de Freundlich, ce qui signifie que la différence de concentration motrice H, identique à la concentration sur la face externe de C (puisqu'on suppose la pression nulle au contact de A), sera donnée par la formule :

$$H = K_2 p^{\nu}$$

(K_2 désignant un coefficient, et ν un exposant inférieur à l'unité et de l'ordre de 0,5). On aura donc en définitive :

$$\mu H = K_1 K_2 dn e^{-W/RT} p^{\nu}. \qquad (14)$$

La vitesse de réaction croîtrait moins vite que proportionnellement à la pression, mais plus vite que proportionnellement à la température.

C. Diffusion réticulaire. — L'hypothèse d'un écoulement dans des craquelures liées à l'imperfection cristalline ne saurait cependant être généralisée : ainsi, Smithels et Ranslay (14) ont observé que des monocristaux de fer ont exactement la même perméabilité à l'hydrogène que des échantillons ordinaires.

Si le réactif B est lui-même un solide comme dans divers processus de cémentation, les considérations qui précèdent ne sont pas non plus valables.

Enfin, en ce qui concerne les processus d'attaque des métaux à des températures très élevées (auxquelles les phénomènes d'agglomération des corps solides se manifestent avec une intensité particulière), il paraît peu probable que des composés, engendrés avec une expansion souvent considérable, puissent encore présenter une porosité mécanique appréciable. La question s'était d'ailleurs posée d'une manière analogue dans l'étude de la conductibilité *électrolytique* que possèdent certains cristaux à structure ionique.

Il semble bien, dans ces cas, que les particules diffusantes soient les éléments réticulaires eux-mêmes, et l'on admet, ici encore, qu'une particule constitutive de C peut quitter le nœud qui lui est assigné lorsque son énergie thermique dépasse une certaine valeur W. Dans un réseau ainsi perturbé, existent donc des lacunes et des permutations, à la faveur desquelles la diffusion peut s'accomplir. Plusieurs agents peuvent d'ailleurs simultanément y participer, et comme l'a montré Pfeil (3) elle est souvent bilatérale. Le calcul de la répartition quantique montre que la fraction *activée* d'une unité constitutive donnée (molécule, atome ou ion) est toujours conforme au facteur de Boltzmann $e^{-W/RT}$, auquel le coefficient de diffusion est donc proportionnel. W est généralement élevé (20.000 à 50.000 cal./mol.-g.), et il en résulte que les phénomènes de ce type ne se manifestent que rarement aux températures courantes.

La pression, d'autre part, semble n'avoir pas beaucoup d'influence sur la chute de concentration motrice *H*. Pour divers systèmes (oxydation des métaux) elle est même indifférente dans un large intervalle.

En résumé, la formule simple :

$$\mu H = K\theta^{-W/RT} \qquad (15)$$

(*K* étant un facteur strictement spécifique de la nature de C) s'appliquerait dans beaucoup de cas, tout au moins dans le domaine des pressions courantes.

La vitesse de réaction ne varierait pas avec la pression mais croîtrait extrêmement rapidement avec la température.

II. — Examinons maintenant dans quelle mesure ces diverses idées pourraient s'adapter aux faits expérimentaux ici rapportés.

A. — Malgré l'importance des travaux qui s'y rattachent, nous n'avons pas insisté sur *les processus de diffusion réticulaire*. Il semble bien, en effet, qu'ils ne sauraient intervenir dans nos systèmes.

a) Parce que les éléments structuraux des phases solides engendrées sont des ions particulièrement volumineux, dont la mobilité ne peut être bien grande.

b) Parce que les réactions se manifestent dès 0° C, c'est-à-dire à des températures auxquelles il est peu probable que le degré de perturbation réticulaire, lié à l'énergie des unités constitutives de *C*, puisse être très appréciable.

c) Parce que l'accélération thermique observée, souvent négative, s'est révélée dans tous les cas *relativement faible*.

B. — Par ailleurs, quels renseignements peut-on tirer des lois trouvées pour l'*influence de la pression* ?

a) Pour le système (acide benzoïque + ammoniaque) et dans tout l'intervalle 0-50° C, elle est d'un ordre compris entre 0,6 et 0,8, ce qui est conforme à la formule (14) et semble donc impliquer une diffusion intercristalline.

b) Pour les systèmes (bases + ClH) et à la température de 25° C, la réaction est du second ordre par rapport à la phase gazeuse, ce qui est conforme à la formule (12) et semble donc impliquer un écoulement hydrodynamique visqueux.

c) Pour le système (acide cinnamique + ammoniaque) et à la température de 25° C elle présente l'ordre 1,4, intermédiaire entre les deux précédentes et qui semble donc impliquer la superposition des deux mécanismes.

C. — En généralisant cette dernière conjecture, peut-on expliquer par la superposition toujours effective des processus *A* et *B*, liés à des accélérations thermiques de signes contraires, l'effet *assez curieux de la température*, c'est-à-dire la constatation qu'entre 0° et 50° C, la

vitesse présente un minimum pour les systèmes (bases + ClH) ou un maximum (très applati avec l'acide cinnamique) pour les systèmes (acides + NH_3)? En réalité, l'intervalle n'est pas suffisant pour affecter sensiblement le produit ηT de la formule (12), ni *a fortiori* $\sqrt{T}$ qui figure dans la formule (13). On se rend en effet aisément compte que la variation maxima est de l'ordre de 30 o/o dans le premier cas, et de l'ordre de 10 o/o dans le second, alors que les coefficients mesurés varient de plus du simple au double. Quels sont donc les facteurs susceptibles d'expliquer les décroissances observées ?

a) La vitesse de neutralisation, sous une pression donnée, doit s'annuler à la *température d'équilibre entre les 3 phases*. A son voisinage immédiat la différence de concentration motrice H, diminue progressivement, les pressions du gaz de part et d'autre de C tendant à s'égaliser. Les formules (12) (13) (14), basées sur la supposition que la pression au contact A-C est nulle ne sont donc plus valables. Bien que Rây et Yana (30) signalent que le benzoate d'ammonium se décompose vers 60° C sous une pression de 10 mm., l'on ne possède malheureusement que peu de renseignements sur les systèmes univariants de ce genre. Mais à la rigueur plausible pour les systèmes (acides + NH_3), cette explication n'est pas valable pour les systèmes (bases + ClH) car leur vitesse ne serait pas alors proportionnelle à p^2, vers 25° C, c'est-à-dire précisément dans les intervalles de décroissance.

b) On sait d'autre part que l'*adsorption est une fonction décroissante de la température*. Les processus de diffusion intercristalline peuvent donc, dans certains cas, impliquer la diminution de μH, par suite de la diminution du coefficient K_2 de la formule (14). Cependant ici encore l'explication ne serait pas valable pour tous les systèmes, puisque l'influence de la pression sur la vitesse de neutralisation de bases (K proportionnel à p^2) est incompatible avec un processus de diffusion par activation de molécules adsorbées, également dans les intervalles de décroissance.

c) Il semble donc bien que l'on soit obligé de faire intervenir en outre les *particularités de structure* des sels engendrés, dont le mode de cristallisation dépend *a priori* de la température, d'au moins deux manières. Par la grosseur même des cristaux, d'autant plus importante que la température est plus haute, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de limites granulaires accessibles au gaz, c'est-à-dire n dans les formules (12) (13) (14). Par l'écart qui existe entre deux cristaux adjacents, d'autant plus petit que la température est plus élevée, ce qui a pour effet de diminuer d dans ces mêmes formules.

III. — Tous les phénomènes ainsi analysés peuvent évidemment se composer d'une manière plus ou moins compliquée et leurs parts respectives exactes seraient bien difficiles à apprécier, dans l'état actuel de nos connaissances. Dans un but de simplification, et tout au moins à

titre de première approximation, l'*interprétation quantitative* que nous proposons a donc été guidée, d'une part, par le souci de n'admettre qu'un nombre de facteurs variables strictement suffisant pour retrouver les résultats expérimentaux, et d'autre part, par un choix tel que les *mêmes facteurs* puissent expliquer les particularités de tous les systèmes étudiés.

A. — Quitte à regarder l'un des deux comme négligeable par rapport à l'autre chaque fois que les données s'y prêtent, nous considérons donc en principe le mécanisme générateur comme la *superposition de deux processus*. Un écoulement visqueux du gaz au milieu des craquelures du sel et une diffusion latérale des particules adsorbées le long des parois de ces mêmes craquelures.

B. — Nous admettons d'autre part que *le diamètre des craquelures est pratiquement constant* (cette manière de voir sera justifiée plus loin), mais que *leur nombre, d'autant moindre que les cristaux sont plus gros, est une fonction décroissante de la température*. Comme il n'est pas possible, en ce qui concerne une telle fonction, d'utiliser une expression physique concrète, nous nous contenterons d'une forme empirique appropriée :

a) L'idée la plus simple consisterait *à assimiler la courbe à sa tangente*, pour l'intervalle restreint de 0° à 50° C, c'est-à-dire poser :

$$n = a - bT \qquad (a \text{ et } b = \text{constantes}).$$

Cette forme ne conviendrait cependant pas à tous les cas, et notamment pour le système β-naphtylamine-ClH, elle impliquerait l'annulation de la vitesse de réaction dès 35° C.

b) Comme la loi linéaire se traduit par une chute trop brutale, on peut chercher à l'amender en imposant une *concavité adéquate*, c'est-à-dire en écrivant :

$$n = a - bT + cT^2 \qquad (c \text{ étant une nouvelle constante}).$$

Mais on introduirait ainsi un paramètre nouveau, dont il n'est pas impossible de faire l'économie.

c) Physiquement parlant, *n ne peut tendre vers zéro qu'asymptotiquement*. En confondant la courbe avec son asymptote, on posera donc la condition supplémentaire :

$$\frac{dn}{dT} = 0 \qquad \text{pour } n = 0$$

ce qui permet d'écrire l'équation à deux constantes seulement :

$$n = a(T - T_0)^2. \qquad (16)$$

C. — Par ailleurs, nous négligerons dans tout l'intervalle 0°-50° C les variations de l'*adsorption et de la viscosité du gaz*, de même que celles du facteur $\frac{1}{T}$ qui ne s'écarte pas de plus de $\pm$ 5 o/o de sa valeur moyenne.

D. — *En définitive*, en groupant les constantes et en tenant compte des formules (9) (11) (12) (14) (16), nous obtenons le coefficient de vitesse $\mathcal{K}$, *valable à pression fixe*, soit pour des aiguilles, soit pour des poudres :

$$\mathcal{K} = \alpha(T - T_0)^2\left[1 + \beta e^{-W/RT}\right]. \qquad (17)$$

Le premier terme représente la participation hydrodynamique et le second la participation intergranulaire. La température T_0 est celle à laquelle la vitesse de réaction est censée devenir négligeable.

Pour tenir compte de la pression, il faudrait écrire :

$$\mathcal{K} = \alpha'(T - T_0)^2\left[p^2 + \beta' p^{\nu} e^{-W/RT}\right]. \qquad (17')$$

mais nous ne disposons pas de données suffisantes pour une vérification étendue, et nous nous bornerons à constater que cette seconde formule est en accord avec tous les cas limites rencontrés, où l'un des processus est négligeable en regard de l'autre.

IV. — *Calcul numérique des paramètres.* — Pour avoir des valeurs aussi simples que possible, tous les résultats expérimentaux ont été transformés dans des systèmes d'unités adéquats. $\mathcal{K}$ a les dimensions L^2T^{-1}. Pour les systèmes (bases + ClH), les temps ont été évalués en heures et les longueurs en microns. Pour les systèmes (acides + NH_3), les temps ont été évalués en minutes et les longueurs en microns. $\mathcal{K}$ s'exprime donc en μ^2/heure pour les premiers et en μ^2/minute pour les seconds.

Les tableaux VII à XI donnent les expressions obtenues ainsi que la comparaison des résultats calculés aux résultats expérimentaux (les deux débits partiels hydrodynamique ($\mathcal{K}_1$) et intergranulaire ($\mathcal{K}_2$) sont aussi indiqués).

Les différences n'excèdent pas 10 o/o, ce qui représente 5 o/o seulement d'écart sur les degrés d'évolution réellement mesurés m. Or c'est là la précision même des expériences, et il n'y avait pas lieu de chercher à perfectionner les méthodes de calcul en vue d'aboutir à un accord plus serré. Voici quelques indications sur les modes de calculs :

A. Cas des systèmes (bases + ClH). — Nous appuyant sur la constatation expérimentale que le processus visqueux est pratiquement exclusif vers 25°, nous avons considéré le terme exponentiel comme négligeable, en regard de l'unité, aux températures les plus basses. D'où entre 0° et 25° C :

$$\mathcal{K} = \alpha(T - T_0)^2.$$

Les deux premiers résultats expérimentaux fournissent alors α et T_0. Pour les températures suivantes, on construit la courbe :

$$\left\{ \log\left[\frac{\mathcal{K}}{\alpha(T-T_0)^2} - 1\right], \frac{1}{T}\right\}.$$

Cette courbe s'est trouvée effectivement rectiligne pour les deux systèmes. D'où β et W.

B. Cas des systèmes (acides + NH_3). — On fixe tout d'abord T_0 en extrapolant intuitivement la branche descendante de la courbe ($\mathcal{K}$, T) jusqu'à l'axe de T. On construit ensuite un réseau de courbes :

$$\left\{ \log\left[\frac{\mathcal{K}}{(T-T_0)^2} - \alpha\right], \frac{1}{T}\right\}$$

en donnant à α diverses valeurs successives (fig. 47). On obtient ainsi

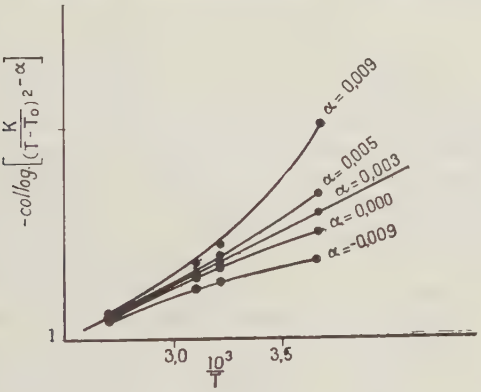


Fig. 47.

des lignes dont la concavité s'atténue, puis change de sens. La valeur de α qui fournit la représentation la mieux rectiligne est conservée. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite correspondante fixent W et le produit $\alpha\beta$, d'où l'on tire β.

Pour l'acide benzoïque, il a été trouvé $\alpha = 0$, ce qui corrobore l'idée d'une diffusion intergranulaire exclusive à toutes les températures de l'intervalle.

V. — La comparaison des expressions numériques conduit à une constatation remarquable : *L'énergie d'activation est faible (13 200 et 9 160 cal. par mol.-g.) dans les systèmes (acides* + NH_3), *mais grande (45 520 et 44 290 cal. par mol.-g.) dans les systèmes (bases* + HCl).

Nous avons ainsi l'explication du fait qu'à la température ordinaire, les vitesses sont de 10 à 100 fois plus petites dans les seconds systèmes que dans les premiers.

L'on conçoit également pourquoi leurs coefficients, exprimés en fonction de la température, passent par un maximum dans les premiers cas et par un minimum dans les seconds. Les expressions algébriques qui les représentent comportent toujours un maximum suivi d'un minimum. Mais comme la diffusion intergranulaire se manifeste à des températures relativement basses (à cause de la faible énergie d'activation) pour les systèmes (acides + NH_3), c'est la seconde partie de la courbe qui apparaît seule dans l'intervalle 0-50° C. Tandis que, comme la diffusion intergranulaire ne se manifeste qu'à des températures plus élevées (à cause de la grande énergie d'activation) pour les systèmes (bases + ClH), c'est la première partie de la courbe qui apparaît seule dans l'intervalle 0°-50° C.

On peut évidemment se demander à quoi tiennent ces différences dans les énergies d'activation, qui, jusqu'à un certain point, mesurent la rigidité des liaisons des particules diffusantes par rapport aux parois qui les absorbent. Et ceci nous entraîne à distinguer deux modes de liaisons possibles.

La molécule d'acide chlorhydrique aisément ionisable, abandonne ses ions Cl^- sur les sommets où figurent les ions positifs aminés, à la surface du réseau cristallin, tandis que les ions H^+ se fixent sur les ions Cl^- du réseau. L'adsorption est alors une *adsorption activée* et les liaisons s'effectuent par *électrovalences* relativement rigides.

Une telle possibilité est exclue pour la molécule d'ammoniaque, dont l'ionisation est difficile, et qui par suite ne peut subir qu'une adsorption globale, due aux valences secondaires, par exemple en tant que dipôle, ou aux forces de Van der Vaals, relativement fragiles.

Après avoir constaté que tout se passe effectivement comme si la vitesse de réaction était la somme de deux termes du même ordre de grandeur, l'un représentant le débit d'un écoulement visqueux et l'autre celui d'une diffusion latérale, on peut chercher à atteindre *directement* l'ordre de grandeur commun, qui est celui de la vitesse de réaction elle-même, sur la base de la formule (12) :

Pour estimer d, nous supposons que la diffusion latérale s'effectue jusqu'à une distance de la paroi égale à environ 5 fois le diamètre moléculaire du gaz (1). C'est donc une épaisseur totale de $2 \times 25.10^{-8} = 5.10^{-7}$ qui se trouve ainsi prise sur le diamètre d. Il paraît d'autre part naturel, de réserver au débit visqueux une épaisseur de 3 à 10 fois plus grande, puisqu'il n'y a prédominance marquée

(1) En réalité, l'atmosphère présente une concentration régulièrement décroissante depuis la paroi jusqu'à une distance d'environ 5 μ, limite approximative selon Jean Perrin des forces de cohésion intermoléculaire. La supposition faite revient à schématiser la zone de transition en en rapportant la moitié à la couche d'adsorption et l'autre moitié au gaz.

ni d'un processus ni de l'autre. On posera donc $d = 1{,}5$ à 5.10^{-6} cm. C'est là à peine, il est vrai, l'ordre de grandeur des libres parcours gazeux dans les conditions normales et l'on pourrait se demander si la loi de Poiseuille est encore applicable à de tels canaux. La théorie de Knudsen, à laquelle on pouvait songer, a été élaborée pour rendre compte de l'écoulement sous *très basse pression*, et elle suppose l'absorption, suivie de la diffusion désordonnée, des molécules par la paroi. Si, par contre, on admet l'existence d'une couche d'adsorption pentamoléculaire sous les pressions courantes, les molécules qui s'écoulent, même dans les canaux de l'ordre des libres parcours, ne rencontrent pas la paroi, mais subissent des chocs élastiques sur d'autres molécules. Il n'y a donc pas de raison d'écarter la loi de Poiseuille.

Pour estimer n, nous rappellerons que les limites cristallines étaient parfaitement visibles au microscope, sur des aiguilles de benzoate d'ammonium d'environ 50 μ de diamètre. En évaluant grossièrement l'arête à 5 μ, le nombre de cristaux par centimètre carré de section sera $n = \frac{10^8}{25}$, d'autre part, $p = 10^6$ baryes ; $\eta \sim 10^{-4}$ C. G. S. ; $R \sim 10^8$; $T \sim 300^\circ$ $\mathcal{K}$.

On trouve en définitive en C. G. S. : $10^{-13} < \mu H < 10^{-11}$, soit pour $\mathcal{K}$, qui est sensiblement égale à 10^3 μH (v. p. 48 $10^{-10} < \mathcal{K} < 10^{-8}$. Ceci en C. G. S., c'est-à-dire en cm²/seconde. En cm²/minute unité choisie au cours de mesures pour les systèmes acides + NH_3 on aura $5.10^{-9} < \mathcal{K} < 5.10^{-7}$. De même en cm²/heure unité choisie au cours des mesures pour les systèmes bases + ClH on aura $3.10^{-7} < \mathcal{K} < 3.10^{-5}$. Or, les résultats expérimentaux presque tous exactement, entrent dans ces deux groupes des limites.

Tableau VII

Système acide benzoïque + ammoniaque.

A. — Acide benzoïque en aiguilles.

$$(4{,}167 + m)\log(1 + 0{,}24m) + (1 - m)\log(1 - m) = \mathcal{K}\frac{l}{d_0^2}$$

sous H = 1 atmosphère.

$$K = 1{,}94.10^8(T - 333)^2\, e^{-\frac{6\,600}{T}}\ \mu^2/\text{minute}.$$

T	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.	T	K calc.	K exp.
273	22,5	21	313	55,7	60
295,5	52,3	50	333	25,2	25
303	60,7	65			

Tableau VIII

Système acide benzoïque + ammoniaque.

B. — Acide benzoïque en poudre.

$$5,167(1-m)^{\frac{2}{3}} - 4,167(1+0,24m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$K = 2,23.10^8(T-333)^2\, e^{-\frac{6\,600}{T}}\ \mu^2/\text{minute}.$$

T	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.	T	K calc.	K exp.
295,5 297	62,6 64,5	52,5 62,5	303	69,5	75,5

Tableau IX.

Système acide cinnamique (en poudre) + ammoniaque.

$$7,289 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 6,289(1+0,159m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$\mathcal{K} = 0,003(T-338)^2\left(1+3,09\ 10^7\, e^{-\frac{4\,580}{T}}\right)\mu^2/\text{minute}).$$

T	K_1	K_2	K calc.	K exp.
278,5	10,6	23,8	34,3	35
298	4,8	31,37	36,1	35
303	3,68	31,84	35,5	35
313	1,88	25,66	27,5	22
323	0,68	15,01	15,7	15

Tableau X

Système β-naphtylamine (pulvérisé) + ClH gaz.

$$6{,}2056 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 5{,}2056(1 + 0{,}1925m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$\mathcal{K} = 0{,}0577(T - 325)^2\left(1 + 4{,}46.10^{32}\, e^{-\frac{22\,760}{T}}\right)\mu^2/\text{heure}.$$

T	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.
273	156	0,00023	156	153
295,5	50,2	6,6	56,8	54
297,9	42,4	12,4	44,8	48
308	16,68	58,68	75,4	74
318	2,83	106,8	110	120

Tableau XI

Système métanitraniline (en poudre) + ClH gaz.

$$5{,}3215 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 4{,}3125(1 + 0{,}231m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$\mathcal{K} = 0{,}00193(T - 389)^2\left[1 + 7{,}35.10^{29}\, e^{-\frac{22\,146}{T}}\right]\mu^2/\text{heure}.$$

T	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.
273	25,97	0,00009	26	26
298	15,98	0,002	16	15,8
303	14,31	0,19	14,5	14,3
313	11,4	1,54	12,9	12,7
323	8,5	10,36	18,86	18,9

CONCLUSIONS

Dans le présent mémoire je rends compte des résultats de mes recherches sur les vitesses de neutralisations d'acides ou bases organiques solides par l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique gazeux.

Ce problème avait été déjà abordé vers 1906 par Hantsch et ses collaborateurs, en vue d'essayer de reconnaître, par une différence de comportement caractéristique, pseudo-bases ou pseudo-acides de bases ou acides vrais. En fait, non seulement aucune discrimination de ce genre n'a été mise en évidence, mais encore les expériences avaient accusé une irreproductibilité notable. Du point de vue théorique, en outre, la marche de ces réactions avait été interprétée d'une manière analogue à celle des systèmes homogènes, en considérant que les solides finement pulvérisés pouvaient se comporter comme des constituants gazeux et intervenir selon un « ordre » propre, ce qui est manifestement erroné et n'a d'ailleurs nullement été vérifié dans un intervalle de temps un peu notable. La reconsidération du sujet était donc intéressante.

I. — J'ai tout d'abord reconnu des fautes de technique dans ces travaux antérieurs. Les poudres y étaient en effet mêlées de verre pulvérisé pour éviter leur frittage et tassées dans des tubes étroits. Or d'une part, le verre pulvérisé adsorbe l'ammoniaque (fait déjà reconnu par Rây et Yana (30)) ou le gaz chlorhydrique (fait qui à ma connaissance n'avait encore fait l'objet d'aucune mesure) ; d'autre part les grains du solide sont inégalement baignés par le réactif gazeux dans des tubes étroits. Ceci explique la difficile reproductibilité des essais de Hantsch et ses collaborateurs.

II. — J'ai donc recherché les conditions optima d'étude expérimentale, en tenant compte des nécessités de disperser suffisamment la poudre, comme aussi de procéder au calibrage au moins approximatif de ses grains. Chaque préparation a été caractérisée par sa courbe de répartition dimensionnelle, déduite de mesures microscopiques et dont le maximum ou *épaisseur probable* s'est révélé un caractère suffisamment précis. Comparant en outre la méthode pondérale, qui mesure l'évolution au gain de poids des phases de fond, à la méthode volumique, qui le mesure à la perte de volume de la phase gazeuse, j'ai reconnu la supériorité de la seconde que j'ai donc systématiquement utilisée. J'en ai discuté les causes d'erreurs et évalué les corrections opportunes, telle que celle d'adsorption de gaz par les parois vitreuses de l'appareil.

III. — Un grand nombre de systèmes ont été ainsi examinsé. J'ai rapporté diverses observations, au moins qualitatives, qui en décrivent le comportement général. Je n'ai toutefois retenu pour une étude quantitative complète, relativement bien accessible en raison de l'absence de phénomènes parasites perturbateurs et aussi d'une durée de réaction non exagérément longue que les systèmes : acide benzoïque-ammoniaque ; acide cinnamique-ammoniaque ; β-naphtylamine-acide chlorhydrique ; métanitraniline-gaz chlorhydrique.

IV. — Pour représenter rationnellement les résultats d'expérience, renonçant définitivement à la conception de Hantsch (existence d'un « ordre » par rapport au solide) j'ai essayé de généraliser la systématique actuellement admise pour les vitesses d'attaque de métaux à haute température, par des métalloïdes gazeux, ou même liquides, bien qu'il s'agisse ici de molécules compliquées et de réactions qui se déroulent au voisinage de la température ordinaire. Le succès obtenu montre que cette généralisation est légitime et que la cinétique des systèmes ici étudiés relève de mêmes principes généraux, sinon toujours de processus intimes identiques : ce sont les vitesses de diffusion qui s'établissent dans la couche de recouvrement du solide initial par le nouveau corps formé, qui gouvernent le plus souvent la transformation isotherme globale. La loi de Fick interprète la règle dite « parabolique », selon laquelle le carré de la quantité transformée est proportionnel au temps, *quand la surface du solide est constante* (évolution de lames).

V. — Ce point précis ne se vérifie d'ailleurs dans nos systèmes que dans des conditions plutôt particulières, car j'ai reconnu qu'une lame d'acide ou base solide, obtenue par coulée sous faible épaisseur, du corps fondu, présentait une *porosité* appréciable, due à la disjonction des cristaux pendant leur génération, et que des résultats qui recoupent ceux qui suivent, ne peuvent être asymptotiquement obtenus qu'en taillant une lame convenable dans un gros bloc résultant d'une solidification très lente.

VI. — J'ai donc de préférence étudié soit des aiguilles indépendantes les unes des autres, obtenues par sublimation, soit, comme Hantsch, des corps pulvérisés, mais calibrés. Mais la loi simple parabolique n'est plus justifiée, car la surface de réaction est alors variable, et l'intégration, en régime, de l'équation de Fick ne s'effectue plus de la même manière. Ces cas ont été envisagés pour d'autres systèmes, par G. Valensi, qui a trouvé quelles étaient les fonctions $F(m)$ du degré d'évolution m, alors proportionnelles au temps. La généralisation aux systèmes ici étudiés a été parfaitement vérifiée.

VII. — Selon G. Valensi, les coefficients angulaires des droites $[F(m), t]$ sont d'autre part inversement proportionnels au carré de

l'épaisseur initiale, ce qui peut encore s'exprimer par une loi « des temps correspondants », selon laquelle la marche de la réaction est indépendante des dimensions du solide, si l'on prend pour variable chronométrique le temps réduit τ, ou rapport du temps au carré de l'épaisseur initiale. Ceci m'a permis de réaliser des expériences tout à fait *reproductibles*, en adoptant comme variable chronométrique, quelle que fût la préparation, le *quotient du temps par le carré de l'épaisseur probable initiale*, qu'accuse, en son maximum, la courbe de répartition dimensionnelle.

VIII. — En possession de paramètres cinétiques désormais invariants, sous des conditions physiques données, il m'a donc été permis d'étudier les influences de la température et de la pression. Ici, les lois sont bien différentes de celles de l'attaque des métaux aux hautes températures. Pour les systèmes acides + ammoniaque, la vitesse passe par un *maximum* quand la température s'élève, et est proportionnelle à une puissance fractionnaire de la pression du gaz. Pour les systèmes bases + acide chlorhydrique, la vitesse passe par un *minimum*, quand la température s'élève et est proportionnelle au carré de la pression du gaz.

IX. — J'ai considéré qu'il y avait là des indications intéressantes quant au mécanisme intime des diffusions efficaces, et qu'il fallait plutôt considérer que celles-ci résultent d'un écoulement intercristallin libre (visqueux) ou entravé (par adsorption du gaz sur les parois des craquelures) que d'un écoulement *intraréticulaire*, lié au degré de de désordre des unités constitutives, comme dans les réactions des corps solides aux hautes températures.

Moyennant quelques hypothèses simplificatrices, et ne réalisant d'ailleurs sans doute qu'une approximation assez grossière, j'ai alors montré (en collaboration avec G. Valensi) que toutes les formes de courbes obtenues pouvaient s'interpréter par la superposition d'un processus visqueux et d'un processus entravé, dont les participations respectives ont été évaluées. Une formule générale à 4 constantes traduit la marche de toutes ces réactions, et est assez convenablement vérifiée par les résultats.

X. — Des comparaisons intéressantes entre les diffusions entravées des systèmes acides + ammoniaque et bases + acide chlorhydrique s'en déduisent. Pour les premiers, l'adsorption responsable d'une faible énergie d'activation semble être une adsorption simple de molécules entières du gaz. Pour les seconds, l'adsorption responsable d'une énergie d'activation environ 5 fois plus grande semble être une adsorption activée d'ions chlore et hydrogène.

XI. — Enfin, une évaluation *a priori* des vitesses de diffusion libres, par la simple application de la loi de Poiseuille, assigne à l'ordre de grandeur des vitesses à attendre, des limites entre lesquelles se classent effectivement tous les résultats obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Guichard. — *Bull. Soc Chim.* [4], **29** (1921), 312.
2. Y. Utida et M. Saito. — *Sc. Roy. Tohoku*, **43**, nº 4.
3. L. B. Pfeil. — *J. Iron and Steel Inst.*, **1** (1929), 501.
4. K. Fischbeck. — *Z. Metallkunde*, **24** (1932), 313.
5. B. M. Pilling et E. R. Bedworth. — *J. Inst. Med.*, **29** (1923), 529.
6. G. Valensi. — *C. R.*, **201** (1935), 523.
7. Mme G. Chauvenet et G. Valensi. — *C. R.*, **205** (1937), 317.
8. E. Berger. — *C. R.*, **158** (1914), 1502.
9. J. Joannis. — *C. R.*, **158** (1914), 1804.
10. G. Valensi. — *C. R.*, **205** (1936), 1154.
11. C. Wagner. — *Z. phys. Ch.*, B, **21** (1933), 25 ; **32** (1936), 447.
    C. Wagner (avec H. H. Baumbach). — *Z. phys. Ch.*, **24** (1934), 59.
    C. Wagner (avec K. Nagel). — *Z. phys. Ch.*, **25** (1934), 271.
    C. Wagner. — *Z. ang. Ch.*, **49** (1936), 375.
12. F. Trombe et Foex. — *Ann. de Ch.*, **18** (1943), 97.
13. S. J. Dunn. — *Proc. Roy. Soc.*, **3** (1926), 203 et 210 ; *J. inst. Metal.*, **46** (1931), 25.
14. C. J. Smithells et C. E. Ransley. — *Proc. Roy. Soc.*, **150** (1935), 172.
15. G. Valensi. — *C. R.*, **201** (1935), 602 ; **202** (1936), 309 ; **202** (1935), 414 ; *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1937), 405 ; [5], **4** (1937), 668.
16. Mme Markowska et G. Valensi. — *C. R*, **208** (1939), 1648.
17. Mme Markowska et G. Valensi. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **6** (1939), 1522
18. Mme Markowska. — *C. R.*, **210** (1940), 291.
19. Mme Markowska. — *C. R.*, **208** (1939), 1727.
20. Mme Markowska. — *C. R.*, **209** (1939), 879.
21. Jost. — *Trans. Far. Soc.*, **34** (1938), 861.
22. Schotky. — *Z. physik. Ch.*, **29** (1935), B 335.
23. A. Hantsch. — *Z. phys. Ch.* (1904), 275.
24. A. Hantsch et Wiegner. — *Z. phys. Ch.* (1908).
25. T. Moore. — *Phys. Rev.*, **3** (1894), 321.
26. M. Guichard. — *Bull. Soc. Chim.*, **37** (1925), 251.
27. Lennard Jones. — *Trans. Farad. Soc.*, **28** (1932), 333.
28. T. Alty. — *Phil. Mag.*, **15** (1933), 1035.
29. R. M. Barrer. — *J. Chem. Soc.* (1924), 378.
30. C. Ray et Yana. — *J. Chem. Soc.*, **103** (1913), 1568.
31. G. Valensi. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1938), 1415.
32. A. F. H. Ward. — *Proc. Roy. Soc.* A, **133** (1931), 506.
33. A. Portevin, E. Prêtet et M. Jolivet. — *Rev. de métall.*, **31** (1934), 101, 186, 219.

SUR LES DÉPOTS D'OXYDE DANS L'OBTENTION DES MÉTAUX PAR ÉLECTROLYSE

Par Albert NICOL

INTRODUCTION

Les phénomènes d'électrolyse sont régis par un ensemble de lois qui peuvent se résumer ainsi :

Les produits de la décomposition provoquée par le passage du courant électrique dans un électrolyte apparaissent uniquement sur la surface des électrodes (dans le cas où l'électrolyte est homogène).

Un équivalent gramme est libéré par le passage de 96 500 coulombs environ.

La forme claire de ces lois permet la représentation schématique de l'électrolyse à laquelle les ouvrages classiques nous ont habitués. Il semble donc qu'un phénomène si parfaitement codifié doit donner des résultats expérimentaux particulièrement rigoureux.

Il n'est que de lire les traités de galvanoplastie, d'électrolyse et d'analyses électrochimiques, pour se rendre compte de ce que le mécanisme imaginé successivement par Faraday, Grothus, Arrhénius et Oswald est perturbé dans la plupart des cas.

De fait il est mis en évidence un certain nombre de réactions dites secondaires entre les différents constituants en présence. Il faut mentionner entre autres l'influence : des électrodes, des corps dissous et, naturellement aussi, du solvant.

Dans la généralité des cas le solvant est l'eau. Il est donc très important de connaître son action au cours de l'électrolyse. On peut, *a priori*, distinguer deux modes d'action : elle peut agir par un comportement électrochimique particulier lors du passage du courant, ou, par réaction chimique, sur les différents éléments qu'elle a dissous.

L'étude portera sur les différents phénomènes qui accompagnent

Ann. de Chim., 12e série, t. 2 (Septembre-Octobre 1947).

le dépôt du métal, spécialement sur la formation d'hydroxydes dans la région cathodique. On sait que certains métaux réagissent sur l'eau, comme le sodium et le potassium, pour donner des bases. Il est donc évident que l'électrolyse des sels de ces métaux conduit à la formation de solutions alcalines.

Il est connu d'autre part, que des hydroxydes se forment avec des métaux peu sensibles à l'action de l'eau comme le nickel. Faut-il voir dans la formation d'hydroxydes le terme de l'attaque de l'eau par le métal ou un phénomène plus général ?

Il nous a paru intéressant d'étudier systématiquement quels sont les sels qui donnent des hydroxydes et dans quelles conditions de concentration

La chaleur de formation des oxydes peut être très inférieure à celle de l'eau, légèrement inférieure ou supérieure. A ce point de vue les métaux peuvent être classés en trois catégories.

Plutôt que de passer en revue tous les métaux, nous en avons pris quelques uns pour chaque groupe ainsi formé. Ce sont :

1° argent, cuivre,

2° nickel, cobalt, cadmium,

3° zinc.

Nous avons ajouté le plomb qui réagit sur l'eau surtout en présence d'oxygène, bien que la chaleur de formation de son oxyde soit inférieure à celle de l'eau.

Il est à remarquer que les métaux choisis sont de ceux dont on réalise de bons dépôts électrolytiques.

Cet exposé est divisé en trois parties et une conclusion.

Première partie. — *a*) Aperçu historique sur la formation du dépôt cathodique.

b) Réalisation expérimentale.

Deuxième partie. — Les électrolyses.

Troisième partie. — *a*) Hypothèses concernant la formation des hydroxydes.

b) Hypothèses concernant la formation du métal à partir de l'hydroxyde.

Conclusion.

PREMIÈRE PARTIE

(Plan).

CHAPITRE PREMIER

APERÇU HISTORIQUE SUR LA FORMATION DU DÉPOT CATHODIQUE

Hypothèse de Nernst et ses conséquences.

Pression de dissolution. Signification physique. Pile à hydrogène. Electrodes de comparaison. Potentiels d'électrodes normaux. Polarisation. Surtension. Dépôt de métal (1).

Hypothèse de M. Jolibois. Hydratation des ions et polarisation du dipôle HO.H (2) (3) (4) (5).

Conclusion. La théorie de Nernst laisse la possibilité de formation d'hydroxydes par action chimique. La théorie de M. Jolibois conduit à la formation d'hydroxydes par réactions ioniques.

CHAPITRE II

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE

I. Dispositif d'électrolyse : source continue (kénotron), vases cathodique et anodique, cathode tournante en platine, agitation, coulomètre, temps de fonctionnement.

II. Précipité, dosage.

III. Hydroxyde dissous. Dosage : neutralisation de l'hydroxyde par un acide fort suivie par variation de conductibilité.

IV. Action de la chaleur sur les hydroxydes. Méthode Guichard (6), thermobalance Chevenard (7).

Bibliographie

E. Darmois. — *Conductibilité des électrolytes.*
S. Glasstone. — *Electrochimie des solutions.*
J. Ponsinet. — *Principe de l'Electrochimie.*
J. Salauze. — *Traité de galvanoplastie.*

Traité de chimie minérale publié sous la direction de P. Pascal.
1. Le Blanc. — *Z. physikal Chem.*, **12** (1893), 333.
2. P. Jolibois. — *Bulletin de la Société philomathique de Paris*, **124** (1942) (1943).
3. P. Jolibois. — *Hel. Chim. Act.* [8], **11**, 23.
4. P. Jolibois. — *C. R.*, **212**, 981.
5. P. Jolibois, Fer et Lateulade. — *C. R.*, **213**, 993.
6. Guichard. — *Bulletin de la Soc. Chim. de France*, **37**, 62.
7. Chevenard, Wache, de la Tullaye. — *Bull. de la Soc. Chim. de France*, **10** (1944), 41.

DEUXIÈME PARTIE

ELECTROLYSE DES SOLUTIONS

Les différentes électrolyses étudiées, pour les cathions choisis, font chacune l'objet d'un chapitre. Dans cette deuxième partie il est simplement exposé les faits et les résultats. Leur relation avec l'une ou l'autre des théories et les explications possibles sont laissées pour la troisième partie.

CHAPITRE PREMIER

ARGENT

Rappel de quelques propriétés. Références : 8-9-10.

Essais préliminaires. — *Aspect de l'électrolyse.* — Nous avons utilisé une solution de nitrate d'argent à N/1 000. Le courant traversant l'électrolyte, fourni par le dispositif précédemment décrit, le décompose et fait apparaître immédiatement, près de la cathode de platine un nuage d'oxyde d'argent accompagné d'un dégagement d'hydrogène. Au bout d'un certain temps, il se dépose sur la cathode un précipité noir, arborescent et spongieux. Quand il se détache de la cathode il devient blanc. Entre les arborescences se manifeste la présence d'oxyde reconnaissable à sa couleur caractéristique.

Forme des électrodes. — Dans ces expériences qualitatives plusieurs électrodes furent utilisées pour voir s'il y avait une modification dans la netteté du phénomène :

plaque de platine de dimensions variables, depuis un carré de 5 mm. de côté jusqu'à un rectangle de 35 × 10 mm. ;

feuille de platine roulée en cylindre, de 70 mm. de haut pour un développement de circonférence de base de 50 mm. ;

sphères de platine de 3 à 5 mm. de diamètre ;

pointe de platine de 2 mm., fil en spirale de 30 mm., anneau de 10 mm. de diamètre ;

cathode d'argent de 10 × 5 mm.

Pour toutes ces différentes cathodes fixes le phénomène présente l'allure décrite.

L'emploi d'une cathode tournante avec agitation montre une longue traînée d'oxyde dans le sillage de l'électrode.

En résumé, quelle que soit l'électrode choisie, nous constatons la formation d'oxyde brun avec dégagement d'hydrogène.

Essais de dosage. — Le fait curieux est la disparition de l'oxyde, peu après sa formation. Cette disparition est activée par agitation. Il y a donc une véritable dissolution qui, sur les produits apparaissant à la cathode et devant être dosés, en dissimule tout ou partie.

Le premier artifice essayé fut le suivant. Si la solution peut être saturée préalablement d'oxyde, au fur et à mesure qu'une quantité d'oxyde apparaîtra, elle se déposera. Par agitation mécanique, nous avons dissous de l'oxyde dans une solution de nitrate d'argent. Après filtration la solution est électrolysée. Mais là encore l'oxyde formé électrolytiquement se dissout. Il appert que l'oxyde formé dans les conditions de l'expérience se solubilise plus facilement que par action mécanique.

Devant cet insuccès, et constatant que le précipité d'oxyde d'argent flotte un moment au voisinage de l'électrode, nous avons essayé de le soustraire à la solution, aussitôt sa formation.

Nous avons construit deux types d'appareils. Ils permettent de renouveler le liquide au voisinage de la cathode et de filtrer immédiatement celui dans lequel l'oxyde d'argent s'est formé. Il apparaît que la quantité d'oxyde arrêtée est extrêmement faible par rapport à ce qui est vu précipiter, parfois même nulle. L'oxyde fraîchement préparé par voie électrolytique se redissout encore immédiatement dans la solution.

Croyant que le précipité d'oxyde se dissout peut-être moins dans une solution de sulfate d'argent, ce dernier sel est préparé à partir du nitrate d'argent pur et de l'acide sulfurique pur. La solubilité de ce sel, 8 g. par litre, est suffisante pour les expériences entreprises. Dans ces solutions, le précipité d'oxyde d'argent se forme de la même façon, mais se dissout également.

Néanmoins, cet appareil nous a permis, par un écoulement très lent, de recueillir un peu de précipité dans cette couche surnageant la

solution. Ce précipité, outre sa couleur caractéristique, se dissout dans l'acide acétique étendu de titre N/10. C'était donc un moyen de séparer, le cas échéant, l'argent de son oxyde.

En outre, cette remarque expérimentale conduit au procédé de dosage de l'oxyde dissous.

Dosage de l'oxyde dissous. — Puisque le précipité se dissout bien dans l'acide acétique étendu, *a fortiori* cet oxyde sera neutralisé facilement par un acide fort comme l'acide sulfurique, par exemple. Il sera peut-être possible de suivre, par conductibilité, la neutralisation de la solution renfermant de l'oxyde. En effet, si la liqueur est additionnée d'acide sulfurique N/10, la conductibilité varie peu à peu, elle croît d'abord faiblement. Par suite de la faible teneur en SO_4Ag_2 il n'y a pas de risque de précipitation de ce sel. Puis, quand Ag_2O est salifié completement, la conductibilité augmente rapidement en fonction de la quantité d'acide ajoutée.

Pour suivre la variation de conductibilité, l'appareillage décrit dans la première partie est utilisé.

Les premiers essais donnent des points bien alignés, fournissant deux droites, dont le point de rencontre correspond au point de neutralisation. Par suite, le nombre de centimètres cubes nécessaires à cette neutralisation est connu, d'où la teneur en Ag_2O.

Dosage total. — Finalement les produits à doser sont donc constitués : par un dépôt composite formé d'une masse noire arborescente, pouvant retenir de l'oxyde marron, du produit blanc de sa transformation, quand elle abandonne l'électrode, et par l'oxyde dissous.

Les cinq litres de liqueur cathodique sont filtrés sur creuset de Gooch comme il a été indiqué dans la première partie et le filtrat, dosé par conductibilité, fournit la quantité d'Ag_2O dissous.

Le précipité lavé et séché à 95° est pesé, puis repris et traité par l'acide acétique à N/10. Lavé et séché à nouveau dans les mêmes conditions, il est pesé une deuxième fois. Si les deux poids présentent une différence, celle-ci représentera la quantité d'oxyde d'argent existant à l'état solide. Il ne fut jamais constaté d'écart entre ces deux pesées, d'où la conclusion : l'oxyde d'argent formé par électrolyse avec agitation se dissout entièrement et ce qui reste sur le filtre est de l'argent métallique qui peut être pesé.

Quant à la couleur noire du précipité initial, elle ne fut pas élucidée, mais elle pourrait correspondre à un sous-oxyde d'argent de formation transitoire.

Résultats. — Les différentes mesures sont résumées dans le tableau suivant ; elles ont trait aux électrolyses des solutions de sulfate et de nitrate d'argent (11).

Concentration	SO_4Ag_2			NO_3Ag		
	Ag_2O o/o	Ag o/o	Rendement faradique (1)	Ag_2O o/o	Ag o/o	Rendement faradique (1)
N/500	20	75	95	—	—	—
N/1 000	24	66	90	22	63	85
N/2 000	30	48	78	37	49	86
N/4 000	48	33	81	46	32	78
N/8 000	64	17	81	58	23	81
N/10 000	61	16	77	—	22	—

(1) Somme du métal déposé sous forme Ag et Ag_2O.

Conclusion. — Il est à remarquer tout d'abord que les résultats sont sensiblement les mêmes quel que soit le sel considéré. Dans cet ordre d'idées, l'électrolyse d'une solution d'acétate d'argent fut effectuée. Le dosage, par conductibilité, de l'hydrate dissous, était imprécis. Mais aux poids d'argent déposé correspondent des rendements sensiblement équivalents à ceux déjà indiqués :

N/1 000 : 70 o/o ; N/2 000 : 54 o/o ; N/4 000 : 33 o/o ; N/8 000 : 27 o/o ; N/10 000 : 19 o/o.

En fonction de la dilution croissante, le pourcentage d'argent métallique diminue d'une façon continue.

Inversement le pourcentage d'oxyde dissous croît d'une manière régulière.

Pour les grandes dilutions les valeurs de l'argent et de l'oxyde semblent tendre chacune vers une limite.

Solubilité de l'oxyde. — La solubilité de l'oxyde d'argent est aussi un des points intéressants de cette étude. En particulier, le fait qu'il se dissout avec facilité de l'oxyde préparé électrolytiquement.

Nous avons contrôlé la solubilité de cet oxyde par action mécanique dans les solutions de sel d'argent. La solubilité a été mesurée dans des solutions de sulfate et de nitrate d'argent à N/1 000.

La solubilité par litre en molécules-grammes Ag_2O est de : $1{,}25 \times 10^{-4}$ dans SO_4Ag_2 et de $1{,}15 \times 10^{-4}$ dans NO_3Ag. L'oxyde d'argent était soit un oxyde fraîchement préparé, soit un oxyde du commerce.

Les résultats obtenus sont plus faibles que ceux provenant du dosage de l'oxyde par voie électrolytique.

Analyse thermo-gravimétrique. — A l'aide du dispositif décrit dans la première partie nous avons étudié thermiquement de l'oxyde d'argent préparé par voie chimique.

Deux essais sont faits, portant sur des prises de 291,4 et 327,9 mg. desséchés préalablement à l'étuve à 95°. Le graphique indique (fig. 1) :

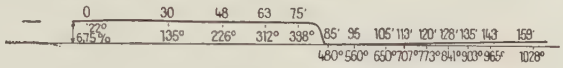


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique de l'oxyde d'argent.

Echantillon	Poids de la prise	Perte de 25° à 440°	Perte de 440° à 500°	Ecart avec la perte théorique calculée sur Ag_2O	Pourcentage d'oxygène supposé occlus	Perte de 500° à 600°	Gain de 600° à 1 050°
1	291,4	Légère reprise de poids vers 30°, eau fixée pendant les manipulations.	22 mg.	en moins 2 mg.	0,6	—	1,2 mg.
2	327 9		19,6 mg.	en moins 1,4 mg.	0,4	—	1 mg.

Les courbes que nous avons obtenues sont extrêmement nettes et montrent sans ambiguïté que l'oxyde d'argent, pour une pression voisine de la normale, se décompose de 440° à 500°.

L'oxygène n'est pas éliminé complètement, puis à partir de 600° se fixe de nouveau.

Nous pouvons voir dans ce fait ou une occlusion, ou dissolution de l'oxygène dans l'argent, ou bien l'amorce d'une dissociation.

Conclusions. — Cette étude a mis en évidence :

1° une formation d'oxyde d'argent, par électrolyse d'une solution diluée d'argent entre électrodes de platine, avec dégagement d'hydrogène ;

2° cet oxyde se dissout rapidement et sa solubilité est meilleure que par voie mécanique. Pratiquement il n'est pas recueilli d'oxyde solide. Sa dissolution dans les solutions diluées de sel d'argent est de même ordre que dans l'eau distillée ;

3° le pourcentage d'oxyde formé ne dépend pas de l'acide du sel électrolysé et croît avec la dilution ;

4° le dépôt présente un aspect noir qui se transforme en argent blanc, ce qui semble indiquer une variété instable ou d'oxyde, ou de métal ;

5° le pourcentage d'argent solide déposé décroît avec la dilution ;

6° l'élimination de l'eau d'imbibition de l'oxyde est complète à 100°. Il se décompose de 440° à 500°.

A la fin de la décomposition il reste un peu d'oxygène occlus.

A partir de 600° il y a à nouveau fixation d'oxygène.

Bibliographie

8. Noyes et Kohr. — *Z. Physik. Chem.*, **42** (1902), 336.
9. Rebière. — *Bull. Soc. Chim.*, **17** (1915), 268.
10. Lane. — *Z. anorg. Chem.*, **165** (1927), 325.
11. Nicol. — *C. R.*, **221** (1945), 491.

CHAPITRE II

CUIVRE

Rappel de quelques propriétés. — Référence : 12

Essais préliminaires. — Le sel que nous avons choisi pour l'électrolyse est le sulfate de cuivre.

a) Une première expérience est réalisée d'une façon très simple ; trois béchers de 100 cm^3 sont mis en série, deux tubes en U assurent la continuité électrolytique. Deux béchers renferment une solution de sulfate de cuivre à 50 g. par litre, le troisième une solution à N/200. Deux électrodes de platine amènent le courant fourni par trois éléments d'accumulateurs fer nickel. Les compartiments sont donc bien séparés, une résistance donnant un courant de quelques milliampères. Au bout de 48 heures de l'hydroxyde bleu est déposé sur la cathode.

b) Puis dans deux conserves de 5 000 cm^3 nous électrolysons une solution de SO_4Cu à N/1 000 par l'emploi du courant continu haute tension avec une anode de cuivre et une cathode fixe en platine. Le courant a une intensité de 10 mA. Un dépôt cathodique, noir, arborescent, se forme sur la cathode, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. Puis, pour un dégagement au coulomètre d'environ 10 cm^3 d'hydrogène, il se forme de l'hydroxyde bleu et peu à peu une couche diffuse emplit le vase au voisinage de l'électrode. Cette couche va en s'épaississant. La perte de cuivre par dépôt entraîne une zone de concentration très faible favorable à la formation d'hydroxyde.

c) Dans une troisième expérience nous électrolysons une solution de SO_4Cu N/1 000 avec un courant de 10 mA. Un dépôt noir se forme sur la cathode et est recueilli dans un vase d'eau distillée. Dans l'eau distillée, celui-ci, petit à petit, change de couleur et devient brun verdâtre, montrant par cette tranformation dans l'eau que le produit initial n'est pas constitué uniquement par du cuivre.

Ces trois expériences montrent :

1° pour une dilution moyenne et un courant très faible un dépôt d'hydroxyde ;

2° pour une dilution assez grande une formation d'hydroxyde qui s'accroît avec la dilution ;

3° un dépôt noir qui s'altère dans l'eau distillée, donc qui n'est pas du cuivre.

Influence de la dissolution des hydroxydes. — Pour se rendre compte, au début de cette étude, si des phénomènes de dissolution d'oxyde n'altèrent pas le phénomène de dépôt, nous avons réalisé l'expérience que voici. Deux béchers de 2 000 cm^3 sont remplis de 1 800 cm^3 d'eau distillée dans laquelle sont ajoutés quelques centigrammes d'oxyde de cuivre. Au bout de 12 heures après filtration les deux béchers sont complétés à 2 000 par addition de sulfate de cuivre à N/100. L'électrolyse donne presque tout de suite de l'hydroxyde bleu. Ce qui nous conduit à penser que, comme dans le cas de l'argent, l'hydroxyde de cuivre se dissout, et que, si la solution renferme déjà de l'oxyde, la tendance de l'hydroxyde de cuivre à se déposer est facilitée.

Comme pour l'argent le dispositif de cathode tournante avec agitation est essayé. Une formation d'hydroxydes bleus apparaît dans le sillage de l'électrode. Et pour une solution à N/1 000, prolonger l'électrolyse amène une zone trouble et diffuse d'hydroxydes bleus.

Conclusions. — En résumé, ces expériences qualitatives nous font apercevoir par électrolyse d'une solution diluée de sulfate de cuivre, avec électrode tournante et agitation, une formation d'un produit noir, instable, accompagnée de précipitation d'hydroxydes bleus, plus ou moins solubles et d'un dégagement d'hydrogène.

Electrolyse et son aspect. — Nous avons donc employé le dispositif décrit : conserves de 5 000 cm^3, cathode tournante en platine et agitation.

1) Pour les concentrations inférieures à N/200, sur la cathode se déposent de grandes arborescences noires, accompagnées d'un dégagement d'hydrogène. Peu à peu, ce gaz reste occlus dans le précipité et contribue à alléger le poids ainsi suspendu à la cathode, de sorte que le précipité se maintient quelque temps à son contact. D'autre part, les phénomènes d'électrisation, dus à la tension électrique, lui

donnent aussi une espèce de rigidité. Ces raisons contribuent à rendre à toutes ces ramifications un aspect particulièrement net.

Au fur et à mesure que le poids augmente des fragments se détachent et tombent au fond du vase. De même si le courant est coupé le précipité s'affaisse en une masse spongieuse.

Ce précipité noir, qui tombe dans la solution, ne tarde pas alors à prendre une teinte jaune verdâtre. Nous observons en outre que cette transformation n'est pas instantanée et, sans qu'il ait été fait de mesures, nous avons constaté que le temps de transformation nécessaire croît au fur et à mesure que la concentration croît.

Prélèvement rapide du précipité. — Pour essayer de voir comment se présente ce précipité nous faisons un prélèvement au sein de la solution pendant l'électrolyse.

Un premier essai a été indiqué pour recueillir le dépôt dans l'eau distillée, mais comme il apparaît que dans l'électrolyte ou dans l'eau distillée il y a une transformation, il s'ensuit que le précipité doit être aussi rapidement que possible isolé de ces milieux.

Nous utilisons le dispositif habituel, mais la cathode tournante est remplacée par une cathode identique portée par une pince, placée à l'extrémité d'un levier. A l'autre extrémité, une poignée isolante permet d'agir sur le levier et d'arracher l'électrode de l'électrolyte, pendant le passage du courant. Avec un support de verre il est possible d'introduire un petit creuset sous l'électrode. Quand suffisamment de précipité est formé, l'électrode est soulevée en même temps que le creuset est placé. Une petite secousse fait tomber le précipité. Le courant n'est coupé que pendant le temps très court de ramassage du produit.

Celui-ci est rapidement centrifugé ; au retour de la centrifugeuse il peut être observé une tache noire, occupant à peu près le centre et, autour, une bande bleue qui ne se ferme pas. La différence de densité des produits a permis de séparer grossièrement deux constituants : un produit noir et un produit bleu : hydroxyde de cuivre.

Après lavage à l'alcool absolu et conservation dans le même liquide, il n'y a pas d'altération. Il peut toujours être observé des taches claires d'hydroxyde dans le produit noir.

Au contraire, le produit, placé sans précaution dans l'eau distillée, ne tarde pas à prendre la teinte jaune verdâtre indiquée et il se maintient ainsi sans modification apparente.

Après ramassage d'une quantité de dépôt suffisante, nous avons poursuivi l'électrolyse et constaté que, sur les arborescences noires, de petites taches bleues se sont formées et de véritables petits flocons d'hydroxyde, extrêmement nombreux, ont pris naissance et sont tombés dans le fond du vase.

2° Pour une concentration atteignant N/200 il se dépose initiale-

ment le précipité noir qui ne tarde pas à se recouvrir peu à peu du cuivre spongieux rouge brique des électrolyses de mauvaise qualité.

Essais de dosage. — Les produits qui se déposent sont constitués par du cuivre et ses formes oxydées et hydratées. *A priori*, il pouvait se faire : du cuivre, de l'oxyde cuivrique et son hydrate. Il fut procédé à des essais de dissolution de ces corps dans différents acides : acétique, sulfurique, phosphorique, en vue de voir si une séparation pouvait ainsi être trouvée. Le cuivre ne se dissout pas dans des acides au dixième et à froid, l'oxyde cuivrique un peu et l'hydroxyde très rapidement.

Mais ces résultats qualitatifs ne permettent pas une application directe au dosage. Pourtant on pensa séparer le cuivre de ses produits d'oxydation en utilisant les différences de solubilité dans les acides étendus. Des essais ont été effectués, le cuivre dosé dans les différentes liqueurs par la méthode de réduction du sulfate ferrique et emploi du permanganate de potassium, ou par précipitation par SH_2 et dosage sous forme d'oxyde cuivrique. Nous n'avons pas jugé les résultats satisfaisants.

La conclusion qui s'impose est que la séparation des différents produits de dépôt n'est pas possible au point de vue analyse d'une part ; que d'autre part l'écart entre les poids de cuivre trouvés et ceux donnés par application des lois de Faraday est tel que le dosage de l'hydroxyde dissous doit être effectué.

Dosage. — A. *Le précipité.* — Celui-ci n'est pas adhérent à la cathode, de sorte que, par un lavage ordinaire, elle est complètement nettoyée. Après un temps de décantation, la solution est filtrée comme il a été indiqué par ailleurs. Sur le creuset de Gooch se dépose une légère pellicule d'hydroxyde bleu tenu en suspension dans le liquide, qui pourtant semble clair. Ce dépôt est souvent suffisant pour colmater le filtre, ainsi qu'il est signalé pour d'autres hydroxydes. Par contre, un avantage, présenté par le précipité, est celui de bien se rassembler, ce qui facilite le dosage.

Le précipité est passé à l'étuve à 95°. Puis, comme il n'est pas possible de séparer les produits correctement par différence de solubilité dans les acides, le précipité total est dissous par une goutte d'acide nitrique. Dans la liqueur recueillie le cuivre est dosé électrolytiquement, selon les procédés courants.

Pour se rendre compte de l'importance de l'hydroxyde de cuivre dans le précipité, on supposera :

1° que le précipité est tout du cuivre d'où un certain poids en cuivre : q ;

2° que le précipité est tout de l'hydroxyde d'où un autre poids en cuivre : q'.

Le poids du cuivre dosé sera alors comparé à q et q'.

B. *L'hydroxyde dissous.* — L'hydroxyde formé $(HO)_2Cu$ se dissolvant en partie dans la solution, son dosage est calqué sur celui de l'oxyde d'argent. Une solution d'acide sulfurique à N/10, versée à la microburette, neutralise l'hydroxyde et, pendant cette neutralisation, nous suivons la variation de conductibilité. Le sulfate de cuivre se dissout bien et le dosage ne donne lieu à aucune difficulté. Toutefois, il faut, entre deux mesures, laisser un temps d'agitation suffisant pour bien homogénéiser la solution.

Ces résultats (13) peuvent être consignés dans le tableau :

Normalité	Poids du Cu farad. (en mg.)	Poids du précipité (en mg.)	q	q'	Poids du Cu dosé	Poids du Cu à l'état d'oxyde dissous
N/200	26,1	25,4	25,4	16,3	22,3	0
N/500	25,5	23,9	23,9	15,5	18,3	0,41
	25,5	25,0	25,0	16,3	18	
N/1 000	28,3	20,3	20,3	13,2	12,4	1,15
	28,3	20,7	20,7	13,4	12,7	
N/2 000	26,6	16,3	16,3	10,6	10,2	5,2
	22,7	10,2	10,2	6,6	7,1	
	22,7	12,1	12,1	7,9	9,6	
N/4 000	11,1	2,3	2,3	1,5	1,9	5,2
	8,1	2	2	1,3	1,4	

De ces résultats il peut être dégagé les constatations suivantes :

1° le pourcentage de précipité recueilli par rapport au cuivre faradique baisse d'une façon régulière avec la dilution croissante. Il passe de 97 o/o pour une solution à N/200 à 20 o/o pour une solution à N/4 000 ;

2° le poids du cuivre dosé se rapproche de plus en plus du nombre q' au fur et à mesure que croît la dilution.

Il y a donc toujours un produit ou oxydé ou hydraté dans le précipité. Si le précipité était tout de l'oxyde noir, le pourcentage du cuivre dosé dans le précipité atteindrait sensiblement 80 o/o ; si c'était tout de l'hydroxyde environ 64 o/o. On remarquera que les pourcentages formés ainsi sont compris entre 87 o/o et 61 o/o.

Si on cherche quel poids d'hydroxyde correspond à 7,1 mg. de cuivre pour une solution à N/2 000 on trouve 10,8 alors que le précipité est 10,2.

Le même calcul pour 18 mg. de cuivre d'une solution à N/500 donne 27,7 mg. alors que le précipité est de 25,0.

Donc le précipité se compose de produits hydratés, ou oxydés et une quantité de cuivre variable avec la concentration de la solution initiale.

3° L'hydroxyde dissous augmente avec la dilution passant par rapport au cuivre faradique de 10 o/o pour N/200 à 47 o/o pour N/4 000. Un essai à N/8 000 donna même 64 o/o.

Solubilité. — Ayant été mis en présence de phénomènes de solubilité concernant les hydroxydes et ayant constaté, par une expérience citée, que les hydroxydes précipitent mieux quand de l'oxyde a été mis en contact avec la solution à électrolyser, nous avons fait deux séries de mesures :

une première concernant la solubilité de l'oxyde cuivrique et de l'hydroxyde cuivrique dans diverses solutions,

une seconde ayant trait à l'électrolyse de solutions supposées saturées d'oxyde cuivrique.

Mesures de solubilité. — L'agitation eut lieu comme indiqué.

a) Les dissolutions contenant CuO donnèrent les résultats suivants (en milligrammes par litre) :

N/500 : 1,1 ; N/1 000 : 0,6 ; N/2 000 : 0,7 ; N/4 000 : 1 ; N/8 000 : 1,4.

Pour l'eau distillée les résultats en molécule de CuO par litre furent compris entre 4×10^{-5} et 2×10^{-5}. Ces nombres sont inférieurs à ceux indiqués (12).

b) *Avec l'hydroxyde de cuivre bleu* dont les solutions sont difficiles à filtrer par suite du colmatage rapide du filtre et qui présentent ensuite une légère opalescence, on obtient :

N/500 : 7,8 ; N/1 000 : 2,5 ; N/4 000 : 1,4 ; N/8 000 : 2,3.

L'oxyde agité avec une solution à N/200 conduit à une solution laiteuse. Il s'est formé du sulfate basique blanc pendant la dissolution. Aussi les mesures de solubilité ne sont-elles pas effectuées sur cette solution.

Nous remarquons que la solubilité de l'hydroxyde bleu est plus grande que celle de l'oxyde noir, ce qui était prévisible.

Il semble que dans les deux cas il y ait minimum dans le voisinage des concentrations N/1 000 et N/2 000 et que la solubilité croisse, et vers les plus grandes, et vers les plus faibles concentrations.

Vers les plus grandes, faut-il voir des réactions d'équilibre entre les divers ions dissous ou la formation d'un sulfate basique un peu plus soluble que l'oxyde.

Vers les plus faibles, pour se raccorder avec les dissolutions dans l'eau distillée où l'oxyde se dissout mieux.

Il faut également souligner que comme pour l'oxyde d'argent, l'hydroxyde se dissout mieux par voie électrolytique que par agitation mécanique.

Electrolyse de solutions saturées d'oxyde de cuivre. — Nous préparons 10 litres de solution par agitation avec l'oxyde de cuivre pour chaque expérience. Après décantation et filtration sur verre fritté l'électrolyse a lieu suivant le mode indiqué. Nous observons que les petits flocons d'hydroxyde bleu apparaissent beaucoup plus nombreux et plus facilement que dans le mode précédemment utilisé. Egalement sur le filtre une couche bleue, assez importante, se forme. Les prévisions, quant à la précipitation plus facile de l'hydroxyde dans une solution sensiblement saturée, se trouvent qualitativement vérifiées, les résultats de nos mesures le confirmeront de même.

Normalité	Poids du Cu farad. (en mg.)	Poids du précipité (en mg.)	q	q'	Poids du Cu dosé	Poids du Cu à l'état d'oxyde dissous
N/500	25,8	37,7	37,7	24,6	25,8	0
N/1 000	27,2	29,1	29,1	18,9	19,2	4,6
N/2 000	21,1	22,7	22,7	14,8	13,6	6,7
N/4 000	11,3	5,2	5,2	3,4	3,2	7,11

Ce tableau, qui se présente sous la même forme que le précédent, peut conduire aux remarques ci-après :

1° l'allure générale du phénomène est la même ;

2° le précipité est beaucoup plus abondant. Son poids dépasse le poids du cuivre déposé selon les lois de Faraday. Ceci indique la présence d'oxyde ou d'hydroxyde ;

3° le pourcentage du cuivre dans le précipité gravite autour de 60 o/o, ce qui correspond à du cuivre sous la forme $(HO)_2Cu$;

4° le pourcentage de cuivre dosé par rapport au cuivre faradique décroît avec la dilution mais est supérieur aux premiers résultats ;

5° il en est de même pour l'hydroxyde dissous qui augmente avec la dilution ;

6° il en résulte que la somme cuivre dosé plus cuivre à l'état d'hydroxyde dissous est, pour chaque concentration, supérieure à ce qui est trouvé dans les premiers dosages. Le rendement y est supérieur d'environ 15 o/o.

Il apparaît donc que les prévisions concernant la dissolution de l'hydroxyde se trouvent vérifiées par ces expériences, où le fait de mettre en solution de l'oxyde de cuivre augmente la teneur du dépôt.

Analyse thermo-gravimétrique. — Un recoupement intéressant est obtenu par cette analyse (fig. 2). Celle-ci porte sur une prise de 131,6 mg. de cuivre, plus ou moins oxydé, passée à l'étuve à 95°, provenant d'une électrolyse à N/500.

Nous remarquerons que le précipité, rassemblé rapidement, pour le soustraire à l'action de la solution, par décantation, ne renferme pas beaucoup d'hydrates bleus. Ceux-ci, en effet, se trouvent plus longtemps en suspension et ne sont recueillis que par une filtration complète.

Les résultats seront donc un peu plus forts en cuivre puisque le produit oxydé est CuO et non $(HO)_2Cu$.

Prise : 131,6 mg. Augmentation de poids : 19,8 mg. correspondant à de l'oxygène. Poids de cuivre oxydé par 19,8 mg. d'oxygène : 78,7 mg. Reste dans la prise sous forme d'oxyde de cuivre : 52,9 mg. ou en cuivre 42,2 mg. Total en cuivre : 120,9 mg.

Fig. 2. — Analyse thermogravimétrique du dépôt provenant de l'électrolyse de SO_4Cu N/500.

Le pourcentage de cuivre dans le précipité est donc de 91 au lieu de 76 trouvé lors des précédents dosages. Une raison de cet écart a été donnée plus haut.

Dans cette prise il y aurait 65 o/o de cuivre métallique et 36 o/o de cuivre sous forme CuO.

Le cuivre s'oxyde de 130° à 400° et CuO est stable de 400° à 900°.

Sensibilité de la réaction électrolytique. — Une solution ne contenant que des traces de cuivre par électrolyse donne des hydroxydes bleus facilement reconnaissables. C'est ce que nous avons constaté, en électrolysant une eau distillée, contenant du cuivre comme impuretés infinitésimales. En filtrant quelques litres de cette eau, nous avons isolé l'hydroxyde bleu sur le filtre.

Conclusions. — Cette étude a montré :

1° une formation d'oxyde et d'hydroxyde de cuivre par électrolyse d'une solution diluée de sulfate de cuivre accompagnée d'un dégagement d'hydrogène ;

2° oxyde et hydroxyde se dissolvent, la solubilité est rapide et

meilleure que par voie mécanique. Il semble que la formation de sel basique a une influence sur la solubilité ;

3° le pourcentage d'hydroxyde dissous et d'oxyde formé et déposé croît avec la dilution ;

4° le métal déposé décroît avec la dilution ;

5° la saturation par de l'oxyde de cuivre de la solution accroît les rendements et en particulier stabilise la teneur en cuivre du précipité aux environs de 60 o/o ;

6° les eaux d'imbibition et d'hydratation sont éliminées aux environs de 100° et le cuivre s'oxyde de 130° à 400° sous la pression atmosphérique.

Bibliographie

12. Rèmy et Kuhlmann. — *Z. Anorg. Chem.* [65], **161** (1924).
13. Nicol. — *C. R.*, **222** (1946), 382.

CHAPITRE III

NICKEL

Rappel de quelques propriétés. — Références : 14-15-16-17-18.

Electrolyse et son aspect. — Nous appuyant sur les résultats qu précèdent : argent et cuivre, les électrolyses concernant le nickel débutèrent directement avec l'appareil utilisé dans les deux cas.

Choix du sel. — Les traités d'analyse recommandent d'électrolyser des solutions de sulfates ou de chlorures. Ayant le choix entre ces sels, le sulfate de nickel eut la préférence, car il se présente à l'état cristallisé dans un meilleur état de conservation. Des solutions de N/1 000 à N sont électrolysées.

A. — Une première expérience porte sur une solution à N/1 000, avec cathode tournante et courant de 10 mA. Un fort dégagement gazeux se manifeste et des petites particules granuleuses s'agglomèrent lentement à la cathode. Leur couleur est d'un beau vert clair, celui de l'hydroxyde obtenu par précipitation dans une solution éten-

due. Le précipité ne se présente pas sous la forme arborescente, mais comme une masse agglutinée un peu compacte.

B. — Pour une solution à N/200 l'aspect change, bien que l'allure générale se conserve. Il apparaît par places de petites taches jaunâtres ou grisâtres, suivant l'éclairement. Le précipité tombant dans le fond du vase et y séjournant, on voit augmenter le nombre de ces taches. *A priori* il semble que ce sont ces endroits qui correspondent au sulfate basique et deviennent de plus en plus importants à mesure que le temps de contact, précipité solution, augmente.

C. — Lorsque nous procédons à l'électrolyse d'une solution N/10, le dépôt qui n'est pas adhérent également, se montre constitué surtout par de petites pellicules jaunâtres. A l'analyse du sulfate est mis en évidence en trop grande quantité pour que cette présence puisse être imputée à de la solution entraînée par la précipitation de l'hydroxyde.

Dans ces deux cas B et C le dépôt est toujours accompagné d'un dégagement gazeux.

D. — Pour l'électrolyse d'une solution normale le dégagement gazeux se manifeste encore, moins important. Mais le fait qui apporte une modification, c'est l'obtention d'un dépôt assez adhérent, de couleur grisâtre, un peu métallique d'aspect. Il semble donc que du nickel se dépose sur la cathode. Mais il faut, néanmoins, mentionner la présence de quelques petites taches vertes au niveau de la surface libre. Ce dépôt présente également la particularité de se dissoudre rapidement et complètement dans l'acide chlorhydrique concentré et froid.

Dispositif. — Le dispositif expérimental fut celui indiqué, avec béchers de 1 000 cm^3 pour la solution N/10 et béchers de 150 pour la solution N. Lors de l'électrolyse de la solution normale l'agitation est supprimée.

Enfin une électrolyse fut effectuée avec cathode de nickel de mêmes caractéristiques que celle de platine. Nous n'avons pas constaté de changement méritant remarque.

Dosage. — a) *Le précipité.* — Il est recueilli de façon habituelle. La dessiccation a toujours eu lieu, pour toutes les analyses, sous vide, en présence de P_2O_5. Nous avons constaté que, par ce procédé, il reste toujours un peu d'eau d'imbibition. Celle-ci part à l'étuve aux environs de 100°. Il nous a semblé préférable de dessécher dans le vide pour être sûr de conserver au précipité son intégrité. Mais il y a la contre-partie, de l'eau d'imbibition n'a pas été complètement éliminée, de sorte que, surtout quand la masse de précipité est importante, le poids du précipité ne correspond pas tout-à fait au poids du nickel

converti en hydroxyde. Mais il fallait faire un choix sur lequel l'analyse thermo-gravimétrique nous apportera des éclaircissements.

Etat hygroscopique du précipité. — Pour constater l'influence de la durée de dessiccation, dans le vide, en présence de P_2O_5, sur le poids du précipité, nous avons effectué un certain nombre d'essais dont le suivant à titre d'exemple.

	Poids après 1 heure de dessiccation	Poids après 24 heures de dessiccation	Différence
Creuset vide. . .	16,6246 g.	16,6245 g.	0,1 mg.
Creuset avec précipité.	16,6387 g.	16,6383 g.	0,4 mg.
Précipité. . . .	14,1 mg.	13,8 mg.	0,3 mg.

L'erreur relative sur le précipité est donc de 2,2 o/o. Il s'ensuit que si les erreurs absolues et relatives pour le creuset sont faibles, il n'en est pas de même pour le précipité. L'eau est donc mieux retenue par le précipité, ce qui exige une dessiccation d'au moins 24 heures.

Pesée. — Le précipité, quand il manifeste une certaine adhérence, solutions N/10 et N, est composé de deux parties : une recueillie sur le filtre et l'autre constituée par le dépôt sur la cathode.

Dans tous les cas tout est pesé après dessiccation, dissous dans l'acide chlorhydrique, lavé, desséché et pesé à nouveau. La différence nous fournit le poids cherché.

De cette solution chlorhydrique le nickel est dosé : ou par la diméthylglyoxime, ou par électrolyse en solution ammoniacale.

Il n'y a rien à dire sur ces deux dosages classiques, si ce n'est que les dernières traces de nickel sont particulièrement difficiles à recueillir.

Pour le sulfate basique en solution chlorhydrique le dosage de SO_3 se fait par le chlorure de baryum.

b) *Hydroxyde dissous.* — Le dosage est effectué en neutralisant l'hydroxyde dissous par SO_4H_2 N/10 et en suivant par conductibilité la neutralisation, le sulfate de nickel formé se dissolvant bien.

Les différents dosages concernant les solutions N/10 et N ont été faits en suivant la neutralisation par variation de *p*H.

Le tableau suivant renferme les principaux résultats (19).

Normalité	pH		Poids du dépôt cathodique desséché sous vide avec P_2O_5	Nickel				Rendement faradique
	avant électrolyse	après électrolyse		contenu dans le dépôt cathodique	sous forme d'hydroxyde dissous	dans le sulfate du sulfate basique précipité	total déposé	
N/1 000	5,2	6,8	13,1	7,8	10,3	—	18,1	75
N/500	5,6	6,8	20,6	11,6	10,7	—	22,3	90
N/200	5,1	6,7	39,3	22,4	9,4	traces	31,8	(b)
		6,75	43,5	22	13,4		35,4	
		— (a)	36,2	19,7	11,7		31,4	
		6,8	46,3	22,5	10,3		32,8	
N/10	4,4	7	96,4	46,6	—	7,9	—	—
		7,1	112,6	52	4,4	8,6	47,8	90
N	3,3	7	20,9	16,3	20,5	—	36,8	84
		6,9	24,1	15,4	27	—	42,4	84

(a) Avec cathode de nickel de même dimension que celle de platine.
(b) Voisin du maximum par suite de la présence de Ni entraîné sous forme de sulfate basique et non déduit.

Dépôt de nickel métallique. — De l'examen de ce tableau il résulte que le nickel déposé jusqu'aux concentrations N/10 est à l'état d'hydroxyde. Pour la solution normale il y a 50 o/o et 1 o/o de métal dans le dépôt.

Remarque. — Les résultats que nous avons obtenus pour la solution normale nous ont incité à effectuer une électrolyse prolongée.

Nous avons ainsi obtenu deux dépôts distincts :

a) sur la cathode une masse adhérente, verte, gélatineuse, dans laquelle l'analyse a donné : SO_3 1,92 o/o ; Ni 59,29 o/o ;

b) une poudre jaunâtre qui tombe dans le vase et qui correspondait à SO_3 : 21,1 o/o, Ni : 44,3 o/o.

Ce qui fait voir que pour une solution normale le dépôt total de nickel métallique n'est pas obtenu.

Conséquences. — Les observations nous ont indiqué de visu des couleurs, des contextures de précipités différentes suivant les concentrations des solutions dans lesquelles ils sont obtenus. L'analyse nous souligne également ces différences et nous explique certains résultats.

1) La masse du précipité croît avec la concentration jusqu'à N/10. En effet, le nickel qui se dépose pour les faibles concentrations est à l'état d'hydroxyde, puis il se forme du sulfate basique ce qui aug-

mente la masse déposée de l'apport de sulfate pris à la solution.

Avec la solution N, pour une électrolyse de durée relativement courte, il se fait du nickel, donc il est normal de voir le poids déposé décroître.

2) Le nickel dans le précipité correspond pour les faibles concentrations à 60 o/o, c'est le pourcentage correspondant à l'hydrate. Pour les solutions de normalités N/200 et N/10, le pourcentage de nickel dans le précipité diminue puisque ce dernier est alors du sulfate basique.

3) Le nickel dosé dans le précipité passe pour la même raison par un maximum pour N/200 et N/10 car non seulement il y a le nickel électrolytique, mais celui provenant de la solution sous forme de molécules de sulfate qui s'ajoutent à celles d'hydroxyde pour constituer le sel basique.

4) La formation de sulfate basique est mise en évidence pour les solutions N/200 et N/10. Pour N/10 il y a 16 o/o du nickel faradique sous forme de sulfate. Il semble qu'il y ait des concentrations particulièrement favorables à la formation du sel basique.

5) L'hydroxyde dissous décroît avec la dilution pour être minimum dans la solution N/10. Ce fait peut être rattaché à la formation d'hydroxyde basique qui se forme aux dépens de toutes les molécules d'hydroxyde disponibles, en particulier celles qui resteraient en solution à l'état dissous et qui ainsi précipitent.

Solubilité de l'hydroxyde. — *Préparation.* — Nous avons préparé un hydroxyde de nickel par précipitation par la soude dans une solution contenant un excès de sulfate de nickel par rapport à la quantité de soude versée. Le lavage du précipité à l'eau froide ne permet plus d'utiliser sa séparation par décantation après la troisième opération, le liquide devient trouble et le précipité ne dépose plus. Par contre, le lavage à l'eau chaude n'offre pas cet inconvénient et permet d'isoler un hydroxyde dans de bonnes conditions de pureté.

Ce précipité fut introduit dans des flacons d'eau distillée, de SO_4Ni N/1 000 et SO_4Ni à N/200.

Les résultats sont indiqués dans le tableau.

Solution	*p*H avant agitation	*p*H après agitation	Solubilité en mg. de Ni par litre
Eau distillée	5,55	7,1	3,7 et 3,6
N/1 000	5,2	6,75 et 6,85	2,7 et 3,2
N/200	5,15	7	3

Une première conséquence : la solubilité de l'hydroxyde par agitation est plus faible que par voie électrolytique.

Une deuxième intéressante également car, si elle fait voir, ce qui est naturel, que la dissolution d'un hydroxyde à caractère basique fait passer le *p*H de valeurs acides à des valeurs neutres, elle peut expliquer comment le *p*H des solutions initiales : N/1 000 : 5,2 ; N/500 : 5,6 ; N/100 : 5,1 ; N/10 : 4,4 ; N/3,3 passe après électrolyse à des valeurs :

6,8 6,8 6,8 7 6,9

et ceci sans faire intervenir le mécanisme électrolytique, seulement par une constatation de fait : un hydroxyde se forme, se dissout et donne une solution neutre.

Analyse thermo-gravimétrique. — Nous avons dit que l'hydroxyde de nickel perd son eau d'imbibition à l'étuve vers 96°. Pour être renseigné le plus exactement possible, sur ce point et sur la décomposition de l'hydroxyde et du sel basique, nous avons effectué l'analyse thermo-gravimétrique. Elle porte sur :

de l'hydroxyde préparé par voie chimique (fig. 3, 4, 5) ;

de l'hydroxyde préparé par électrolyse de solution à N/200 ;

du sulfate basique obtenu par agitation.

L'hydroxyde a été préparé comme il a été dit lors de l'étude de la solubilité.

Le précipité a été passé à l'étuve à 96° et a fait l'objet de trois essais, différents par le régime de chauffage.

Températures de déshydratation. — Il est assez difficile de déterminer sur le graphique le point exact où finit une perte et celui où commence la suivante. Les pertes sont le plus souvent progressives et s'interpénètrent. La courbe traduit ces faits par un arrondi. Pour trouver le point le plus vraisemblable les parties rectilignes de la courbe sont prolongées et leur intersection détermine la température délimitant les deux phénomènes. Les températures se situent pour une première déshydratation vers 270° et une deuxième après 800°.

Essais. — 1) Régime de chauffage : continu. Température du four : après 73′ de marche : 225° ; après 2 h. 30 : 950°.

Poids de la prise : 501,3 mg. Perte totale : 111,1 mg.

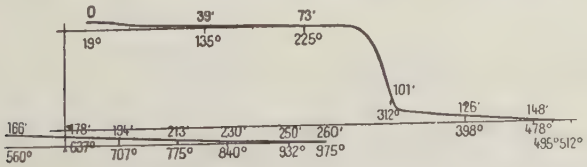


Fig. 3. — Analyse thermogravimétrique d'hydroxyde de nickel. Régime de chauffage continu.

Reste en oxyde de NiO : 390,2 mg. Eau nécessaire à l'hydratation de NiO : 94,2 mg. Température correspondant sur le graphique : 270°.

2) Régime de chauffage : avec arrêt avant les températures de déshydratation :

Température du four : de 250° à 275° pendant 1 h. 30 ; 730° à 727° pendant 1 h. 30.

Poids de la prise : 634 mg. Perte totale : 164,9 mg.

Reste en oxyde de NiO : 469,1 mg.

Eau nécessaire à l'hydratation de NiO : 126 mg.

Température correspondant sur le graphique : 260°.

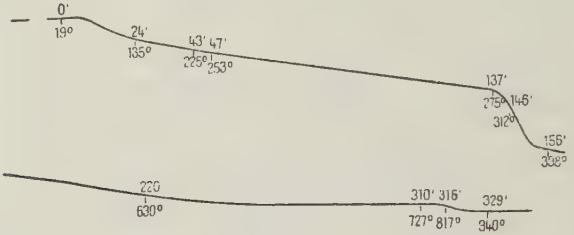


Fig. 4 — Analyse thermogravimétrique d'hydroxyde de Nickel. Chauffage avec arrêts à 250° et 730°.

3) Régime de chauffage : avec arrêt après les températures de déshydratation :

Température du four : de 340° à 377° pendant 1 h. 30 ; 822° à 835° pendant 1 h. 30.

Poids de la prise : 401,6 mg. Perte totale : 100 mg

Reste en oxyde de NiO : 301,6 mg.

Eau nécessaire à l'hydratation de NiO : 74,3 mg.

Correspondance sur le graphique : 275°.

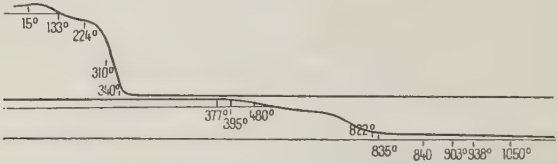


Fig. 5. — Analyse thermogravimétrique d'hydroxyde de Nickel. Chauffage avec arrêts à 340° et 822°.

Conclusions. — L'examen des graphiques fait donc voir que la perte d'eau d'imbibition ne s'élimine complètement que vers 260°.

L'eau d'hydratation est perdue à partir de 270° rapidement d'abord, puis de manière continue jusqu'à 1 000° environ.

L'arrêt dans la progression du chauffage a permis de montrer que, si la perte d'eau est fonction de la température, elle est de plus progressive. La température peut rester stationnaire pour une valeur convenable et un temps très long, l'eau n'est pas éliminée. Il semble que dans les conditions de l'expérience il y ait un équilibre pour chaque température.

Ce précipité retient également bien son eau d'imbibition.

Il en résulte également que la dessiccation doit être poussée assez loin et que pour cette température la déshydratation peut être commencée.

Précipité déposé par électrolyse d'une solution à N/200. — La courbe a la même allure. Il est évident que d'après ce qui a été dit s'il y a du sulfate la dissociation se produira fatalement en même temps que le départ d'eau. Mais il se manifeste de 700° à 800° une perte qui se traduit par une modification du tracé.

Poids de la prise : 306,3 mg. Résidu sous forme NiO : 211,7 mg.

Quantité d'eau nécessaire à l'hydratation : 51 mg.

Reste (sur le graphique) : 17 mg. correspondant à SO_3.

Cette perte de SO_3 n'est qu'approchée car la défalcation du poids de Ni sous forme de sulfate n'est pas effectuée sur le poids de nickel total.

Précipité par agitation de $(HO)_2Ni$ *et* $SO_4Ni.N/10$. — La durée de l'opération sur un agitateur rotatif était d'une semaine, le précipité recueilli était desséché à 96°.

a) Analyse chimique :

Prise : 100,17 mg. Poids de Ni : 59,3 mg. Poids de SO_3 : 1,57 mg.

Correspondance en Ni : 1,1 mg.

Nickel hydratable : 58,2 mg. Quantité d'eau d'hydratation : 33,8 mg.

Eau d'imbibition retenue : 4 à 5 mg.

b) Etude du graphique : même allure avec léger mouvement à 700°.

Prise : 567,4. Perte : 129,2. Poids de NiO : 438,2 mg. Eau d'hydratation : 105 mg. Poids de SO_3 : 7 mg. Eau d'imbibition : 20 mg.

c) Comparaison avec les résultats de l'analyse chimique :

Poids de NiO : 427 mg. Poids de SO_3 : 8,9 mg. Eau d'imbibition : 28 à 22 mg.

Conclusions. — 1) Dans les électrolyses de solution de sulfate de nickel de N/1 000 à N il y a production d'hydroxydes accompagnés d'un dégagement d'hydrogène.

2) L'hydroxyde se dissout et la solubilité est plus grande et plus rapide que par agitation mécanique.

3) Il y a formation de sel basique pour la concentration N/200 mais surtout N/10.

4) Le nickel n'apparaît qu'à la concentration normale et pour une électrolyse courte.

5) L'hydroxyde dissous décroît avec la concentration jusqu'à un minimum pour N/10 puis croît pour N.

6) La perte de l'eau d'imbibition se termine aux environs de 270°. L'eau d'hydratation s'élimine en deux temps : à 270° et 960°.

7) La solubilité de l'hydroxyde exprimée en milligrammes de nickel par litre est d'environ 3 mg.

8) Cette dissolution d'hydroxyde fait passer le *p*H d'une valeur initialement acide à une valeur correspondant à la neutralité.

Bibliographie

14. Robin. — *Bull. Soc. Enc.* (1912), 222.
15. Traube et Mangarini. — *Z. Chem. Inf. Kolloïde*, **10** (1912), 113.
16. Chaudron. — *An. Chim. Phys.* [9], **15** (1921), 242.
17. Mixter. — *An. J. Sci.* [4], **30** (1910), 193.
18. Richards et Gushmann. — *Chem. Neus*, **79** (1899), 174.
19. Nicol. — *C. R.*, **222** (1946), 1034.

CHAPITRE IV

COBALT

Rappel de quelques propriétés

Références : 20-21-22-23-24-25-26.

I. — Electrolyse

a) *Son aspect.* — Le sel choisi pour ces expériences est le sulfate de cobalt (SO_4Co). Les différentes solutions utilisées avaient pour normalités : N/5 000 ; N/1 000 ; N/500 ; N/200 ; N/10 et N.

Les phénomènes accompagnant le dépôt cathodique présentent différents aspects selon les concentrations.

Fig. 12
Oxyde de zinc réduit par l'hydrogène atomique.

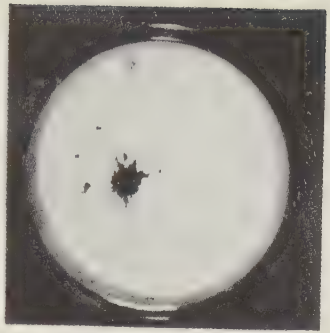


Fig. 13
Hydroxyde de plomb réduit par l'hydrogène atomique.

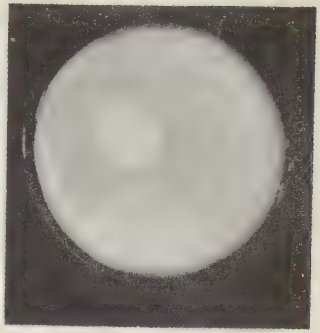


Fig. 14
Anhydride molybdique réduit par l'hydrogène atomique (coloration bleue).

1) Pour les solutions N/5 000 la cathode se recouvre d'une mince pellicule brune qui adhère un peu au platine. Simultanément un abondant dégagement d'hydrogène se manifeste.

2) Pour les solutions N/1 000, N/500, N/200 le dépôt présente le même aspect. Au début on voit un précipité bleu ardoise, sous forme de petits globules qui peu à peu s'agglutinent en houppes. Au bout de fort peu de temps, celui qui correspond au dégagement de 1 cm^3 d'hydrogène dans le coulomètre, la coloration change et prend une teinte vert foncé. Il en est de même pour les houppes qui tombent dans le vase, ce qui semble indiquer que sous l'influence du milieu extérieur le précipité cathodique se transforme. Pendant toute l'électrolyse il y a dégagement d'hydrogène.

Sur le filtre les dépôts recueillis sont verts ou parfois mordorés.

Cette couleur se maintient parfois très longtemps. Elle se conserve particulièrement bien si le précipité demeure dans la solution où il a pris naissance. En examinant plus attentivement une petite particule, celle par exemple provenant d'une électrolyse à N/200, on constate une petite partie brune formant un noyau entouré dissymétriquement par une partie verte plus volumineuse.

Il y a donc dans l'électrolyse une formation non homogène qui apparaît et qui répond à du cobalt à l'état hydraté.

3) Pour N/10 et N il se forme un dépôt de cobalt. Dans la première solution on obtient une pellicule irisée s'étendant à la surface libre de l'électrolyte. Dans la seconde le cobalt adhère bien sur la cathode de platine qui dans ce cas est fixe.

b) *Dosage.* — 1) *Le précipité.* — Les précipités sont recueillis par filtration sur creuset de Gooch et passés à l'étuve à 95°. Leurs poids sont connus par différence de pesée entre le poids du creuset avant et après la dissolution facile du précipité dans l'acide chlorhydrique chaud.

Le chlorure de cobalt ainsi formé est électrolysé, pour dosage du cobalt, en employant les méthodes usuelles. Les dernières traces disparaissent difficilement.

Il est mis en évidence des traces de sulfate dans les dépôts pour des solutions N/500 et N/200. Le dosage ne peut pas en être effectué.

2) *L'hydroxyde dissous.* — Nous avons procédé au titrage de l'hydroxyde cobaltique qui se produit au cours de l'électrolyse. La neutralisation de la solution est effectuée par l'acide sulfurique N/10.

Il est procédé également aux déterminations de *p*H pour les solutions avant et après l'électrolyse.

Résultats. — Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau (27).

Normalité	*p*H avant électrolyse	*p*H après électrolyse	Poids du dépôt formé pendant l'électrolyse	Cobalt déposé selon la loi de Faraday	Cobalt dosé dans le précipité	Cobalt dosé dans l'hydroxyde dissous	Pourcentage de métal dosé dans le précipité par rapport au métal selon Faraday	Rendement total par rapport au dépôt indiqué par Faraday
N/5 000	5	6,8	1,8	12,6	0,9	4,4	7	42
		6,9	1,5	12,4	0,6	5,3	5	47
N/1 000	4,75	7,2	16,3	27,7	8,4	8,9	30	63
		7,2	13,4	25,1	7,1	10	28	67
		7,2	13,9	25,6	7,3	10	28	67
N/500	4,5	7,2	34,4	38,9	19,7	7,7	50	70
		7,2	26,1	31,5	15,6	6,5	49	70
N/200	4,15	4,6	38,7	31,6	23		72	72 (*a*)
		4,6	37,4	31,6	22,2		70	70 (*b*)
N/10	3,2	3,05	37,4	45,9	37,4		81	81
			37,8	46,2	37,8		82	82
N	2,35	2,4	39,5	45,7	39,5		86	86

(*a*) Le dosage de sulfate accuse une quantité de 0,9 mg. de cobalt à l'état de sulfate.
(*b*) Le dosage de sulfate accuse une quantité de 1,4 mg. de cobalt à l'état de sulfate.

Nous pouvons faire les observations suivantes : de N/5 000 à N/200 inclus le dépôt est de l'hydroxyde, pour N/10 et N le dépôt est du cobalt métallique.

Le *p*H pour les solutions origines est toujours acide, cette acidité va en croissant régulièrement en même temps que la concentration.

Le *p*H des solutions après électrolyse prend une valeur plus élevée, ce qui est conforme à toutes les théories. Mais le *p*H devient franchement neutre pour les solutions où la présence de l'hydroxyde dissous est la plus grande

Le pourcentage de la quantité d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît. A partir de N/200 sa présence n'est plus constatée.

Le pourcentage du cobalt dans le précipité croît régulièrement pour atteindre 100 o/o aux concentrations N/10 et N.

Le rendement total croît régulièrement de 42 à 86 o/o en passant d'une solution N/5 000 à N.

La présence de sulfate a pu être mise en évidence pour les solutions N/500.

Par les méthodes ordinaires, dosage au chlorure de baryum, il a pu être décelé, pour les solutions N/200, une quantité représentant 3 à 4 o/o du poids du cobalt devant se déposer d'après la loi de Faraday.

Il se forme de l'hydroxyde de cobalt pour les solutions les plus diluées et du cobalt pour les solutions les plus concentrées ; pour une concentration déterminée de la solution initiale en sulfate de cobalt, il y a présence de sulfate de cobalt dans le précipité.

L'hydroxyde qui se forme à N/5 000 est brun, alors que les solutions N/1 000, N/500, N/200 donnent à l'origine un hydroxyde bleu mais qui devient vert. Un grain examiné au microscope montre plusieurs couleurs : mordoré et vert foncé mais rarement bleu. Y a-t-il eu transformation de la variété bleue en variété verte ou est-ce la présence du sulfate qui, donnant un sulfate basique, introduit cette coloration ? Une analyse va être faite pour apporter sa contribution à l'étude de ces hydrates.

d) *Analyse thermo-gravimétrique.* — Pour recueillir le précipité qui fait l'objet de cette analyse, l'électrolyse d'une solution à N/200 est effectuée en plusieurs reprises, pour que chaque prélèvement porte sur un dépôt qui n'ait pas séjourné trop longtemps dans la solution. Mais pour recueillir les quelque 200 mg. nécessaires à l'analyse il faut un temps plus long que pour les électrolyses qui ont fait l'objet des mesures précédentes. Une certaine différence peut donc se manifester entre les dépôts obtenus par ces deux procédés. La concentration cathodique du bac est maintenue constante par addition d'une quantité de sel convenable.

Le précipité peu adhérent est rassemblé au fond du vase, séparé par décantation et versé dans des fioles à centrifuger. Centrifugé, lavé à l'alcool absolu et recueilli dans l'alcool, le précipité est desséché dans un dessiccateur à vide en présence de P_2O_5.

Après dessiccation le précipité se présente comme une masse verdâtre. Au microscope elle apparaîtra vert foncé avec quelques particules bleu clair. Cet examen sommaire indique que le produit formé n'est pas un seul corps chimique.

Nous obtenons une courbe de pertes de poids en fonction de la température qui croît régulièrement de 25° à 1 025° en 4 h. 16.

L'analyse porte sur deux prises et l'examen des deux graphiques obtenus nous fait constater leur similitude.

On observe :

1) une descente assez rapide de 20° à 134° ;

2) un saut brusque à 160° environ en prolongeant par une pente plus douce finissant en horizontale vers 400° ;

3) une nouvelle pente de 650 à 850 suivie d'un palier horizontal ;

4) une dernière chute vers 900° et le poids se maintient constant jusqu'à 1 080.

Remarque. — Devant la complexité des corps produits dans l'électrolyse, complexité révélée en particulier par cette analyse, il est nécessaire de se livrer à une étude de précipités formés dans des conditions mieux définies.

II. — Précipités formés par action de la soude sur du sulfate de cobalt

La réaction de la soude sur un sel de cobalt est classique, seulement les résultats ne sont pas nets. Pour mettre quelques clartés on se place dans des conditions où les milieux sont aussi bien définis que possible.

a) *Appareil.* — L'appareil utilisé est le mélangeur imaginé par M. Jolibois (28). Le principe consiste à envoyer dans l'espace à réaction, en l'espèce un tube étroit, simultanément des quantités exactement connues des liquides réagissants.

Les essais qui furent effectués pour vérifier la constance d'écoulement montrent que pour une dénivellation de 40 mm. d'huile de vaseline il faut 1′29″45/60 à droite et 1′30″15/60 à gauche pour le passage d'un litre. Sensiblement une erreur de 5 cm³ sur un litre, c'est-à-dire une erreur relative pour le volume total de 5/2 000.

b) *Précipitation.* — Pour effectuer les précipitations on pouvait en partant de deux solutions équimoléculaires en faire couler une plus vite que l'autre, mettant ainsi une plus grande quantité de liquide d'un côté, donc plus de réactif. Ou avec deux solutions de titres différents les faire couler à la même vitesse.

Dans le premier cas il n'y a pas de manipulations de rinçage, après chaque expérience, alors que par le deuxième moyen il faut vider et rincer.

Mais ce dernier procédé donne plus de sûreté et il est choisi. La solution de sulfate de cobalt a une normalité constante N/10 pendant toutes les expériences. La solution de soude, une normalité variable : N/40, N/30, N/20, N/10, 2N/10, 3N/10 et 4N/10 qui donne des précipités que nous appelons respectivement A, B, C, D, E, F, G. Procédant de la plus faible à la plus forte concentration, vidangeant les tubes et vidant le vase réservoir par aspiration, il n'y a pas crainte d'erreur dans les titres des solutions.

Manipulation. — Les vases sont remplis d'environ 3 litres de liquide. L'écoulement est produit et quand le débit est régulier le précipité est reçu dans un grand bécher. Au début plusieurs tentatives sont faites pour filtrer immédiatement le précipité après sa formation sur un grand buchner. Mais le colmatage du filtre se produit

presque aussitôt. Force est d'attendre que le précipité formé soit en quantité suffisante avant de le séparer.

Les précipités A, B. C décantent très mal, D assez bien, E, F, G très bien. Pour les trois premiers il faut filtrer directement sur buchner, pour les autres nous pouvons d'abord soutirer le liquide clair surnageant.

Puis le précipité rassemblé est lavé à l'alcool, puis centrifugé. Recueilli dans un large verre de montre il est desséché dans une armoire de Dupré en présence d'acide sulfurique. Le temps de dessiccation est d'au moins une semaine.

c) *Aspect des précipités.* — Une distinction très nette dans la couleur des précipités. A, B, C paraissent bleus ou verts suivant l'éclairage, la teinte étant très foncée et limite entre ces deux couleurs.

D dans le tube mélangeur paraît violet mais vire extrêmement rapidement au rose clair puis finalement à une teinte café au lait.

E, F, G sont également violets dans le tube mélangeur, mais les précipités prennent vite une couleur marron foncé presque noir.

Il semble donc que le précipité initial est toujours de couleur violette ou bleue qui change sous l'action du milieu.

d) *Analyse des précipités.* — Une double analyse a lieu par voie chimique pour le dosage du cobalt et du sulfate, et par voie thermogravimétrique. Les résultats examinés conjointement permettent une interprétation.

1) *Analyse chimique.* — Le cobalt est dosé par électrolyse après dissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique. Le dosage du sulfate est effectué à l'état de sulfate de baryum. Les résultats sont rassemblés ci-après :

Précipité	Cobalt			SO_3		
	Poids de la pesée	Cobalt dosé	Co o/o	Poids de la pesée	SO_4Ba	SO_3 o/o
	mg.			mg.		
A	193,8	100,0	51,6	88,4	42,1	16,3
B	198,2	103,8	52,3	316,9	164,5	17,8
C	221,6	118,2	53,3	311,0	149,8	16,5
D	222,7	132,6	59,5	328,2	40	4,1
E	239,0	150,8	63,1	323,7	8,5	0,9
F	217,4	138,8	63,8	317,7	6,7	0,7
G	224,0	148,4	66,2	338,1	7,0	0,7

Une première constatation s'impose, le pourcentage de cobalt va en croissant alors que celui de SO_3 va en diminuant.

De même que le précipité D marque le changement de coloration il est ici la transition entre les précipités à sulfate et sans sulfate.

2) *Analyse thermo-gravimétrique. — Analyse préalable.* — Dans le but de s'assurer si le terme de la décomposition, lors de chauffage du précipité à 1 000° correspond bien à l'oxyde cobalteux, il est procédé à une réduction par l'hydrogène du produit recueilli après passage au four.

Deux prises sont faites : 143,2 mg. et 107,1 mg. sont les poids de la poudre grise qui va être réduite.

Après le passage d'hydrogène la perte subie pour le premier échantillon est de 31,1 mg., pour le deuxième 23,7 mg. Par rapport à la perte théorique calculée en supposant que le résidu était bien CoO l'erreur est pour le premier de 1,2 o/o et pour le second 4 o/o.

Les prises correspondent donc bien à CoO.

On peut donc conclure que le terme final, lors du chauffage à 1 000° d'un hydroxyde cobalt est de l'oxyde cobalteux.

Examen des graphiques. — La courbe est tracée en portant en ordonnées les poids, en abscisses les températures.

Un premier examen permet de classer les courbes en deux catégories.

Fig. 6. — Analyses thermogravimétriques des précipités A. B. C.

a) Le premier groupe correspond aux précipités A, B, C (fig. 6). Les caractéristiques des courbes sont les suivantes : quatre pertes

de poids dont trois rapides se traduisant par des crochets nets. Entre ces chutes des paliers sensiblement horizontaux.

La première perte s'étale jusque vers 160°, alors que la deuxième gravite autour de 350°, la troisième vers 800° et la quatrième près de 900°.

b) Le deuxième groupe rassemble les précipités D, E, F, G (fig. 7). Les courbes ne comportent plus que deux crochets nets pour une perte de poids vers la température de 140° et une dernière près de 900°.

On peut remarquer toutefois une légère accentuation dans le cas du précipité D, ce qui incite à le considérer comme une variété transitoire.

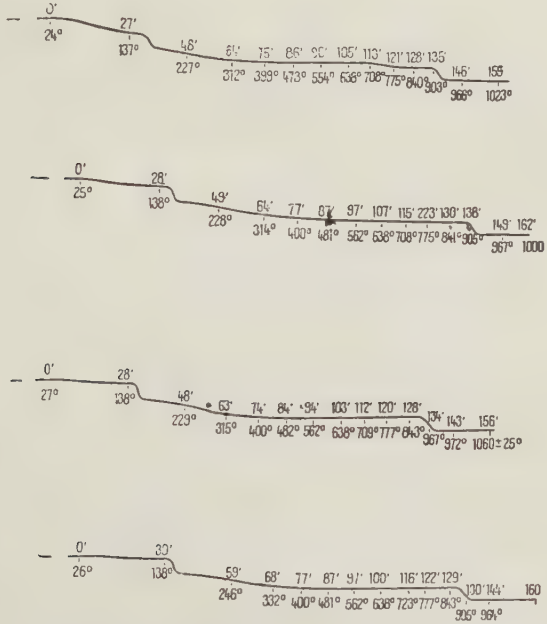


Fig. 7. — Analyses thermogravimétriques des précipités D. E. F. G.

Remarque. — 1) Toutes les courbes présentent un crochet sensiblement de même valeur et, ceci, pour une température avoisinant 900°. Comme d'après le dosage la quantité de SO_3 varie de 17 à 0,7 o/o et qu'en particulier les précipités E, F, G renferment une quantité de SO_3 qui est de l'ordre de 1 à 3 mg., se traduisant par une dénivellation de 1 à 2 mm., le dernier crochet ne peut trouver son explication dans la présence de SO_3. Comme dans le cas du nickel il faut admettre que l'eau d'hydratation ne s'élimine complètement qu'à haute température.

2) Pour des raisons analogues, le crochet supplémentaire qui distingue les courbes A, B, C ne peut traduire que la décomposition du sulfate et correspond ainsi aux pertes en SO_3.

3) Une différence sensible marque également la première partie de la courbe. Pour les précipités A, B, C la courbe descend assez mollement pour s'infléchir plus fortement de 227° à 400°. Avec D, E, F, G après une partie presque horizontale une cassure nette aux environs de 150° pour continuer ensuite par une inclinaison insensible jusque vers 400°.

Conclusions. — On peut donc repérer les températures remarquables qui définissent les différentes zones :

a) *Pour les précipités A, B, C.* — 1) Perte d'eau d'imbibition. Elle se prolonge jusque vers 270° en ayant son maximum vers 100°.

2) Perte de l'eau d'hydratation : elle a lieu en deux phases :

une première qui recouvre vraisemblablement la fin du départ de l'eau d'imbibition, qui est maximum vers 270° et qui se termine vers 380° ou 400° ;

une deuxième a lieu de 900° à 950°.

3) Perte de SO_3. Elle se produit de 750° à 850°.

b) *Pour les précipités D, E, F, G.* — 1) Perte d'eau d'imbibition. Elle est très faible et se termine vers 160°.

2) Perte de l'eau d'hydratation. Elle se produit également en deux temps :

un premier départ se manifeste de 160° à 400° ;

et un deuxième s'effectue de 850° à 900°.

Remarque. — Il sera tenu compte plus loin du départ de l'eau d'hydratation en deux temps.

Résultats de l'analyse. — Le calcul est effectué pour la variété A, des calculs semblables sont faits pour les autres variétés et rassemblés dans un tableau.

La prise est de 232,6 mg., la perte de 95,3 mg. Il reste donc 137,3 mg. sous forme de CoO. A cette quantité d'oxyde, il correspond 108 mg. de Co.

Deux procédés de calcul nous sont offerts pour déterminer SO_3.

Ou dire que à 51,6 o/o de cobalt il correspond 16,3 o/o de SO_3, c'est-à-dire que pour 108 mg. de Co on a 34,1 mg. de SO_3.

Ou bien que dans la prise il y a 16,3 o/o de SO_3, c'est-à-dire 38 mg.

Il y a donc une différence de 4 mg. selon le procédé choisi. Mais par suite de la difficulté de réaliser le même état de déshydratation pour tous les précipités, le premier mode de calcul sera choisi à cause de la certitude de la base de départ : le poids en cobalt.

Au poids de 34,1 mg. de SO_3 il correspond un poids de cobalt lié par la formule SO_4Co de 24,5 mg.

Le reste de cobalt, sous la forme $(HO)_2Co$, c'est-à-dire un poids de 83,5 mg. auquel correspond une quantité d'eau de 25,4 mg.

D'autre part il est possible que le sulfate basique fixe une certaine quantité d'eau.

Sur le graphique quelle est la correspondance à ces pertes calculées ?

De 399° à 840° une perte de 32 mg. de SO_3.

De 270° à 350° » 26 mg. d'eau
De 900° à 950° » 10 mg. d'eau
} au total 36 mg.

Il y a donc entre les quantités calculées et mesurées sur le graphique 9,6 mg. d'eau en excédent.

Le tableau ci-après renferme les différents éléments.

Il résulte que :

a) Les quantités de SO_3 calculées et mesurées sont en bonne concordance, l'erreur étant de l'ordre de 5 à 8 o/o. Il s'ensuit que le départ de SO_3 a donc lieu entre les températures indiquées 400° à 850°.

b) Quant à l'eau, il apparaît comme toujours une différence entre le comportement des précipités A, B, C et D, E, F, G.

α) Pour A, B, C il y a un départ d'eau en excédent sur la quantité calculée, ce qui peut s'expliquer si le sulfate basique fixe de l'eau. En plus il faut remarquer que le point de départ de cette eau se fait aux environs de 270°. Cette température a été déterminée comme il a été indiqué pour le nickel. Mais il n'est pas besoin de signaler que cette température n'est qu'une température moyenne, car, il doit y avoir un certain domaine où l'eau peut partir, et, de plus, ce départ est conditionné par le départ préalable de l'eau d'imbibition.

β) Pour D, E, F, G entre les quantités d'eau, la concordance est bonne et on peut dire que l'eau d'imbibition est partie presque entièrement dans le dessiccateur et que l'eau d'hydratation le fait à partir de 160°, de façon beaucoup plus nette que pour les premières catégories.

Cas particuliers. Précipités desséchés à l'étuve à 110°. — Pour examiner quelle était l'influence de la dessiccation à l'étuve, B, D, F furent desséchés à 110° avant leur passage au four (fig. 8).

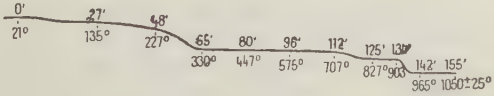


Fig. 8. — Analyse thermogravimétrique du précipité D desséché à l'étuve à 110°.

L'examen des courbes montre que les premières parties du graphique se sont uniformisées pour les trois catégories. Elles sont carac-

Précipité	Poids de la prise	Perte	Résidu CoO	Cobalt			Anhydride sulfurique		Eau d'hydratation				
				Total	sous forme de		Poids		Poids				Différence
					sulfate	hydroxyde	calculé	graphique	calculé	par le graphique			
												total	
A	232,6	95,3	137,3	108	24,5	83,5	34,1	32	25,4	26	10	36	+ 10,6
B	227,9	92,5	135,4	106,2	25,5	80,7	35,4	32	24,6	25	11	36	+ 11,4
C	209,9	82,3	127,6	100,3	22,3	78,0	31,0	28	23,2	22	10	32	+ 8,8
D	208,9	57,2	151,7	119	6	113,0	8,3	5	33,6	23	10	33	— 0,6
E	211,7	47	164,7	129,5	1	128,5	1,8	—	39,5			36	— 3,5
F	238,9	50,9	188	147,5	—	147,5	—	—	45,0			45	0
G	206,8	43,7	163,1	128,3	—	128,3	—	—	39,0			38	— 1

térisées par une partie presque horizontale jusque vers 140° et une inflexion assez douce qui s'accentue vers 250°. Les autres parties conservent la même allure que dans les graphiques précédents.

Les poids d'eau d'hydratation calculés pour B, D, E sont respectivement : 33,5, 40,7, 43, alors que les poids mesurés sont : 40, 30 et 30 faisant pour B apparaître en plus 6,5 et pour D et E en moins 10,7 et 13.

Il semble donc que les variétés D et E sont surtout sensibles à l'action de la température et qu'en particulier celle-ci semble déjà produire son effet déshydratant à partir de 100° surtout si toute l'eau d'imbibition est éliminée.

Etude de différents composés

1) *Sulfate basique.* — Considérons les résultats de la catégorie D où le mélange se fait équimoléculairement. Le dosage donne 59,56 de cobalt et 4,18 de SO_3. En gros un atome de cobalt entraînerait 1/20 de molécule de sulfate. Ceci indiquerait qu'il n'y a pas ici de combinaison, mais plutôt une certaine quantité d'eau-mère entraînée par le précipité. Il en est de même des faibles quantités trouvées dans E, F, G.

Mais si pour A, B, C on calcule les pourcentages de cobalt sous forme d'hydrate et de sulfate on obtient :

	A	B	C
Sous forme de sulfate . . .	23	24,3	23
Sous forme d'hydroxyde . .	77	75,7	77

ce qui peut donner un sulfate basique ayant sensiblement la formule : SO_4Co, $3(HO)_2Co$.

D'autre part si on admet que l'eau excédente ne soit pas une eau d'imbibition mais plutôt une eau qui entre dans la constitution du sulfate basique, à 108, 106 et 100 de cobalt correspond 10,6, 11,4 et 8,8 d'eau.

Pour 100 de cobalt on aurait : 9,8, 10,7 et 8,8. La formule du sulfate basique s'écrirait SO_4Co, $3(HO)_2Co$, H_2O.

2) *Forme hydratée intermédiaire.* — L'examen des graphiques montre dans tous les cas un départ d'eau finissant à 450° sensiblement et un second au-dessus de 850.

La quantité d'eau s'éliminant dans ce dernier temps est environ moitié de celle perdue dans le premier.

La différence de température aux extrémités du palier est de 400. Entre 450 et 850 est donc stable une forme hydratée qui peut être représentée par la formule : $3CoO$, H_2O.

Le spectre formé aux rayons X diffère de celui de l'hydrate qui lui a donné naissance et de l'oxyde cobalteux.

3) *Variété rose* $(HO)_2Co$. — Cette variété est obtenue en laissant au contact du sulfate de cobalt pulvérisé et une solution de soude normale. Il se forme peu à peu un précipité bleu qui vire au blanc, puis au rose. Le précipité est lavé à l'eau, puis à l'alcool. Il est séché à l'étuve à 90° pour une partie et pour l'autre dans un dessiccateur.

Analyse thermo-gravimétrique. — Les courbes ont la même allure que pour les variétés D, E, F, G. Les correspondances sont les mêmes pour les différents domaines constatés. De plus il y a aussi modification de la courbe obtenue avec le produit passé à l'étuve et perte d'une certaine quantité d'eau d'hydratation.

Application de l'analyse thermo-gravimétrique aux produits de l'électrolyse. — L'examen des graphiques fait classer les précipités obtenus par électrolyse d'une solution à N/200 dans la catégorie D. Le comportement est le même que s'il y avait égalité de concentration de sel et de base.

D'autre part on sait qu'au cours de l'électrolyse, à mesure que la dilution croît, la concentration en ion OH devient prépondérante. Ceci place l'électrolyse des solutions très étendues dans le cas des précipités E, F, G.

Une bonne vérification peut être donnée dans le fait que dans l'électrolyse d'une solution N/5 000 il se forme sur l'électrode un précipité brun.

Conclusions

A. *Electrolyse.* — 1) Dans les électrolyses de solutions de sulfate de cobalt de N/5 000 à N/200 il y a production d'hydroxyde accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

2) L'hydroxyde se dissout, la quantité dissoute décroît avec la concentration de la solution électrolysée ; elle n'est plus mesurable à partir de N/200.

3) Pour une solution N/200 il y a présence de sulfate dans le précipité.

4) Le cobalt métallique se dépose à partir d'une solution de normalité N/10.

5) Le rendement faradique en cobalt croît avec la concentration.

6) La solubilité de l'hydroxyde fait croître le *p*H qui atteint la valeur de 7,2 partant de la valeur 4,5.

B. *Précipitation d'une solution de* SO_4Co *par la soude.* — 1) Pour un excès de sulfate de cobalt il se forme un sulfate basique de formule SO_4Co, $3(HO)_2Co$, H_2O de couleur bleu vert.

2) En milieu équimoléculaire on obtient un précipité de couleur café au lait de formule $(HO)_2Co$. Il y a entraînement d'un peu de sulfate.

3) En excès de soude : il précipite un hydrate marron $(HO)_2Co$.

4) Une variété rose semble se rattacher à l'hydrate D.

5) Les précipités A, B, C perdent leur première eau d'hydratation de 270° à 400° et le sulfate se décompose de 400° à 840°.

6) Les précipités D, E, F, G et rose perdent leur première eau d'hydratation de 160° à 400°.

7) Tous les précipités conduisent à un hydrate stable de 400° à 850° de formule $3CoO, H_2O$.

Ce dernier hydrate se décompose de 850° à 920°.

Bibliographie

20. Moissan. — *An. Phys. Chim.* [5], **21** (1880), 242.
21. Regnault. — *An. Chim. Phys.* [2], **62** (1836), 352.
22. Chaudron. — *An. Chim. Phys.* [9], **16** (1921), 242.
23. Roth et Havekoos. — *Z. anorg. Chem.*, **195** (1931), 239.
24. Stillwell. — *J. Phys. Chem.*, **33** (1929), 1247.
25. Hantzsh. — *Z. anorg. Chem.*, **73** (1912), 304.
26. Almquist. — *Z. anorg. Chem.*, **103** (1918), 240.
27. Nicol. — *C. R.*, **223** (1946), 995.
28. Jolibois. — *C. R.*, **169**, 1095.

CHAPITRE V

CADMIUM

Rappel de quelques propriétés. — Références : 29-30-31.

Electrolyse. — Nous avons utilisé des solutions de SO_4Cd dont les normalités sont comprises entre N/1 000 et N.

Aspect. — 1) Pour les solutions N/1 000, N/500 et N/200 il y a dégagement d'hydrogène et formation immédiate d'un dépôt noir ; avec le temps la teinte du dépôt s'éclaircit, présente des reflets bleus, puis devient blanche ; simultanément de nouveaux points noirs apparaissent sur le dépôt initial ; ils sont l'origine d'arborescences noires,

détachées les unes des autres, qui vont se développer. Le dégagement d'hydrogène persiste mais les bulles ne s'élèvent plus rapidement le long de la cathode et restent plutôt incluses dans le précipité.

2) Avec N/10 il n'y a pas de dégagement gazeux visible et la cathode devient d'un gris blanchâtre qui fonce légèrement au bout de quelque temps.

3) Pour une solution N la cathode se recouvre tout d'abord d'une mince couche blanche sans qu'un dégagement gazeux puisse être constaté ; puis la surface se ponctue de pigments gris qui bourgeonnent et finissent par constituer une gaine analogue à un cocon.

Dosage. — Le précipité est recueilli comme il a déjà été indiqué, une partie assez importante reste adhérente à l'électrode et, de ce fait, il sera pesé en partie sur la cathode et en partie dans un creuset de Gooch.

Le précipité est d'abord dissous dans l'acide nitrique, puis transformé en sulfate par évaporation en présence d'acide sulfurique.

Dans la solution obtenue le cadmium est dosé par électrolyse suivant les méthodes habituelles.

L'hydroxyde dissous est dosé comme à l'ordinaire.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après. Tous les poids sont exprimés en milligrammes.

Normalité	*p*H		Cd théoriquement déposé selon la loi de Faraday	Poids du précipité	Cadmium					Rendement par rapport à la loi de Faraday
	avant électrolyse	après électrolyse			dosé dans le précipité	pourcentage dans le précipité	dosé dans l'hydroxyde dissous	dosé sous forme de sulfate basique	total déposé par électrolyse	
N/1 000	5,25	5,45	36,6	22,7	17,2	75	13,4		30,6	83
N/500	5,3	4,95	36,5	31,8	24	75	12,6	traces	36,6	100
N/200	5,32	5,3	36,5	44,1	31	64	5	2,6	36	99
N/10	5,35	5,4	36,5	40,1	33,8	84		pas	33,8	92
N	5,05	5,2	35	56,4	45,5	80		11	34,5	98

Sulfate basique. — Il apparaît à l'état de traces déjà pour les solutions N/500, mais il ne peut être mis en évidence à N/10. Pour une solution normale il constitue une partie appréciable du dépôt.

Résultats. — Le *p*H des solutions initiales indique toujours une acidité qui varie peu avec la concentration.

Le *p*H des solutions après électrolyse varie peu.

Le pourcentage d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît ; à partir de N/10 sa présence n'est pas constatée.

Le pourcentage de cadmium croît dans le précipité.

Il correspond :

1) Pour les solutions N/1 000, N/500, N/200 à 76 o/o, c'est-à-dire à de l'hydroxyde.

2) Pour N/10 à 84 o/o sur lesquels 45 o/o correspondent à du cadmium métallique.

3) Pour N à 98 o/o avec 81 o/o de cadmium métal et 17 o/o sous forme d'hydroxyde.

Remarque. — Ce dernier cas est assez curieux ; il se forme, évalués en cadmium, 11 mg. sous forme de sulfate, 6 mg. sous forme d'hydroxyde et 28,5 mg. en métal.

Cette présence simultanée des trois formes se retrouve dans le cas du nickel.

Solubilité. — L'oxyde est donné comme insoluble ; par la méthode indiquée nous avons trouvé évidemment des chiffres très faibles, beaucoup plus que ceux indiqués quand l'oxyde se dissout par voie électrochimique.

	Eau distillée	N/10	N/200	N/1 000
*p*H avant l'agitation	5,4	5,35	5,32	5,25
*p*H après l'agitation	6,77	7,15	6,5	6,8
Hydroxyde dissous, valeur exprimée en mg. de cadmium . .	4,6	1	0,6	0,6

La même constatation est à faire : la quantité d'hydroxyde dissous amène le *p*H des solutions à une valeur indiquant leur neutralité.

Analyse thermo-gravimétrique. — Elle a porté sur un hydroxyde préparé par action de soude sur du sulfate de cadmium en quantité équimoléculaire. Le précipité était lavé abondamment, puis centrifugé et desséché dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Allure de la courbe. — Utilisant le même appareil, l'enregistrement photographique des pertes de poids en fonction des températures fournit une courbe accusant quatre départs.

Trois correspondent à des pertes d'eau : eau d'imbibition, eau d'hydratation en deux phases. La quatrième perte correspond à un départ de gaz carbonique.

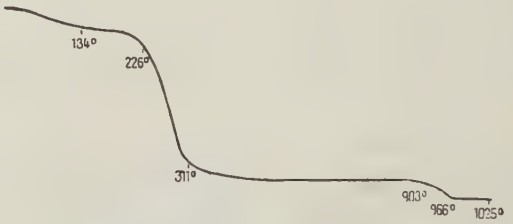
On sait en effet que l'hydroxyde de cadmium se carbonate vite à l'air, ce que nous avons vérifié par action de l'acide chlorhydrique et absorption, par la potasse, du gaz carbonique dégagé.

Nous avons effectué un certain nombre d'enregistrements correspondant à des produits préparés dans des conditions diverses et précisées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Poids de la prise	Perte de 0° à 180°	Perte de 180° à 310°	Perte de 310° à 478°	Perte de 900° à 1 025°	Observations
89	552,4	44,2		128,3	3,3	Carbonate de cadmium.
65	1 026,9	8,3	108,3	20	53,3	Desséché au dessiccateur.
67	669	4,2	72	13,3	35	*id.*
84	1 007,9	3	53	147	4,5	3 jours à l'étuve à 120°.
85	1 000	24,2	117,1		14,2	Préparation rapide, lavage à l'alcool et éther.
91	833,1	5	65	88,3	3,3	Même précipité, mais exposé 16 jours à l'air, puis 2 jours à 120°.

La formation de carbonate à l'air est mise en évidence par les précipités 85 et 91 (fig. 9).

Le carbonate se décompose de 310° à 478° alors que l'eau d'imbibition s'élimine de 0° à 180°.



Analyse thermogravimétrique du précipité 85.

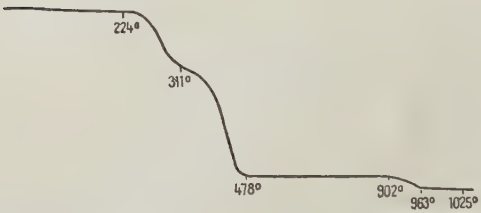


Fig. 9. — Analyse thermogravimétrique du précipité 95.

Il reste à identifier l'eau d'hydratation.

Echantillon	Poids restant à 1 025 sous forme CdO	Poids de CdO carbonaté	Poids de CdO hydratable	Quantité d'eau correspondante	Perte d'eau de 180° à 310°
89	376,6	376,6			
65	837,0	58,2	774,1	108,5	108,3
67	540,3	38,8	501,2	70	72
84	804,1	431	373,1	52,4	53
85	844,2		844,2	118,3	117,1
91	662,3	257	405,3	56,8	65

A titre d'exemple calculons l'eau d'hydratation de l'échantillon 84 (fig. 10).

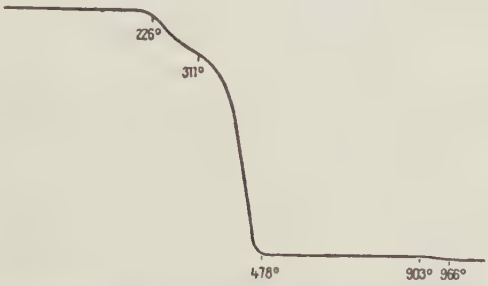


Fig. 10. — Analyse thermogravimétrique du précipité 84.

Il reste 804,1 mg. de CdO sur lesquels il faut déduire l'oxyde provenant de la décomposition de CO_3Cd. Nous avons eu 147 mg. de CO_2 qui correspondent à 431 mg. de CdO.

La différence 804,1 — 431 représente le poids de CdO pouvant être à l'état d'hydroxyde, soit 373,1.

Cette dernière partie d'oxyde, pour passer à l'état de $(HO)_2Cd$ demande 52,4 mg. d'eau.

De l'examen du tableau il apparaît donc, ainsi que l'a signalé M. Pascal, que l'eau d'hydratation est éliminée à 310°.

Il reste une dernière perte de 900° à 1 000°. Nous avons été tenté de l'attribuer à une dissociation de CdO, puisqu'il est signalé que

l'oxyde se dissocie vers 600°. Mais l'examen du produit restant (couleur rougeâtre) et le résultat de l'analyse nous incitèrent à conclure que le terme était bien CdO. Mais il aurait pu se faire à chaud un sous-oxyde et en refroidissant CdO aurait pu se reconstituer.

Dans cette hypothèse, si on suit la variation de poids pendant le refroidissement, on doit constater une augmentation. Nous avons donc chauffé jusqu'à 1 025° puis refroidi jusqu'à 15o° en 5 heures. Nous avons constaté, sur le graphique, une courbe presque rectiligne et, au contraire, faiblement descendante. Donc il ne semble pas que cette dernière perte puisse s'expliquer par un sous-oxyde intermédiaire.

Force nous est de conclure à la présence d'eau retenue encore à haute température. Nous avons également remarqué que cette eau peut en partie disparaître par chauffage prolongé à l'étuve. Quant au rôle de cette eau dans la constitution du produit, il ne nous est pas possible de formuler d'hypothèse.

Conclusions. — 1) Dans toutes les électrolyses de solutions de sulfate de cadmium il y a formation d'hydroxyde.

2) De l'hydroxyde se dissout ; il n'est mis en évidence que pour les solutions de normalités inférieures à N/10.

3) La quantité totale d'hydroxyde formé décroît avec la concentration.

4) Le cadmium métallique est obtenu au-dessus de N/10.

5) Il se forme du sulfate basique surtout à la concentration N.

6) Le rendement total de l'électrolyse est toujours voisin du maximum.

7) La solution normale fournit un précipité où coexistent le sulfate basique et le métal.

8) La solubilité de l'hydroxyde est extrêmement faible : 4,6 mg. exprimée en cadmium par litre d'eau distillée.

9) L'hydroxyde se carbonate facilement, aussi par chauffage observe-t-on successivement :

le départ de l'eau d'hydratation de 180° à 310° ;

la décomposition du carbonate de 310° à 475° ;

et enfin l'élimination de l'eau résiduelle de 900° à 1 025°.

Bibliographie

29. Regnault. — *Ann. Chem. Phys.* [2], **62** (1836), 351.

30. Pascal. — *C. R.*, **177** (1923), 766.

31. Thomson. — *Therm. Unters. Stuttgart* (1906).

CHAPITRE VI

ZINC

Rappel de quelques propriétés. — Références : 32-33-34-35.

Electrolyse. — Les solutions électrolysées sont des solutions de SO_4Zn dont les normalités sont comprises entre N/1 000 et N.

Aspects. — L'électrolyse présente deux aspects, l'un correspond aux solutions dont la normalité est plus petite que N/10, l'autre aux solutions de normalités N/10 et N.

a) *Normalités inférieures à N/10.* — La cathode se couvre d'une gaine qui bientôt se ramifie pour présenter une réunion de houppes de couleur noire. Simultanément un dégagement gazeux se manifeste. Puis, peu à peu, la couleur se modifie, de petits flocons blancs apparaissent sur le précipité, qu'il soit encore adhérent à la cathode ou qu'il soit tombé dans le vase. Au bout de quelque temps, le produit devient blanc complètement. Il est évident que nous nous trouvons en présence d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc qui est le terme de la transformation qui vient de s'effectuer. Mais si après une électrolyse courte la cathode est lavée et séchée, puis examinée au microscope, elle présente un dépôt très net de zinc.

b) *Normalités N/10 et N.* — Le précipité adhère à la cathode et présente une apparence métallique de couleur grise. Il ne peut être observé de dégagement gazeux.

Dosage. — Pour les solutions les moins concentrées il y a donc un premier dépôt qui se transforme pendant son contact avec l'électrolyte. Par suite de cette altération rapide il ne sera pas possible de doser le produit initial formé. Même en opérant sur de faibles quantités, le temps nécessaire à leur obtention est toujours suffisamment grand pour que la modification se produise.

Le précipité, présentant quelque adhérence, ne peut être enlevé de la cathode par simple lavage. Il en résulte que le précipité total est composé pour une part du produit retenu par filtration sur un creuset de Gooch, pour l'autre, du dépôt recouvrant le fil de platine.

Les deux portions sont séchées à l'étuve à 95° et pesées séparément. Ensuite nous dissolvons ces deux fractions par l'acide chlorhydrique

étendu et, après réunion des deux liqueurs chlorhydriques, nous dosons le zinc.

Nous dosons l'hydroxyde dissous par la méthode générale indiquée : mesures de la conductibilité lors de la neutralisation de la solution par SO_4H_2 N/10.

L'analyse met également en évidence la présence de sulfate dans les dépôts obtenus pour les solutions N/500 et N/200.

Normalité	pH		Poids du dépôt cathodique desséché à l'étuve à 95°	Zinc						Rendement total par rapport à la loi de Faraday
	avant électrolyse	après électrolyse		Théoriquement déposé selon la loi de Faraday	dosé dans le précipité	Pourcentage de Zn dans le précipité	dosé dans l'hydroxyde dissous	dosé dans le sulfate basique formé	Total déposé par électrolyse	
N/1 000	4 9	7,1	14	27,7	6,5	45	18,6		25,1	97
N/500	5	6,6	34	28 3	17,2	50	10,1	1,3	26	96
N/200	4,9	6,7	53,5	34,7	32,8	61	6,5	7	32,2	90
N/10	4	4,1	45,9	42,3	41,3	97			41,3	90
N	3,25	3,35	46,9	47	45,4	96			45,4	96

Résultats. — Le *p*H des solutions initiales est toujours acide : il croît avec la concentration.

Le *p*H des solutions augmente de valeur par électrolyse. Il atteint 7,1 pour la solution qui a dissous le plus d'hydroxyde.

Le pourcentage d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît. A partir de N/10 sa présence n'est plus constatée.

Le pourcentage de zinc dans le précipité croît régulièrement avec la concentration ; pour les solutions N/1 000, N/500 et N/200 il y a formation d'hydroxyde.

Pour N/10 il y a 21 o/o de zinc hydraté et 67 o/o de zinc métal.
Pour N » 6 o/o » 90 o/o »

Le rendement total est sensiblement constant et est égal à 96 o/o.

La présence de sulfate a été mise en évidence pour les solutions N/500 et N/200.

Etude de l'hydroxyde

A. *Solubilité.* — L'hydroxyde est dissous par agitation mécanique dans les conditions déjà indiquées dans les solutions de sulfate de zinc N/200 et N/1 000 et dans l'eau distillée.

1) *Sulfate de zinc à N/1 000.* — L'hydroxyde forme avec le sulfate un sel basique insoluble. On peut se rendre compte de la quantité de zinc qui est entraînée dans la précipitation du sel basique ; 100 cm^3 de solution renfermaient 3,27 mg. de zinc. Le dosage du zinc dans la

solution filtrée donne une moyenne de 1,7 mg. Il y a donc une différence d'environ 1,6 mg.

Par litre 16 mg. de zinc sont donc entraînés sous forme de sulfate basique, soit 50 o/o.

2) *Sulfate de zinc à N/200.* — Il se produit de même un sulfate basique. La solution initiale renfermait 163 mg. de zinc par litre. Après agitation le dosage donne 106 mg. et 106,5 mg. de zinc. Donc il y a environ 57 mg. de zinc, c'est-à-dire 34 o/o qui disparaissent sous forme de sulfate basique.

3) *Eau distillée.* — Le dosage indique par litre 5,8 mg. d'oxyde dissous. La mesure du *p*H de cette solution fournit la valeur de 6,95 ce qui correspond à une solution sensiblement neutre.

C'est encore la vérification que l'eau peut dissoudre une quantité d'oxyde de zinc, petite, mais suffisante pour enlever à la solution son caractère acide initial.

B. Analyse thermo-gravimétrique. — *Préparation.* — L'hydroxyde de zinc est préparé par action d'une solution de soude sur du sulfate de zinc en quantité équimoléculaire. L'hydroxyde est ensuite soigneusement lavé et séché dans un dessiccateur à acide sulfurique ou à l'étuve à 95°.

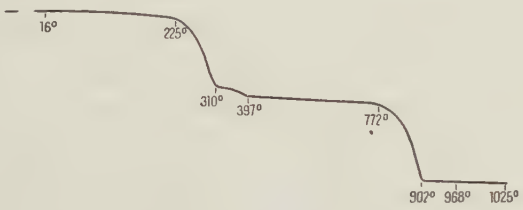


Fig. 11. — Analyse thermogravimétrique de l'hydroxyde de zinc.

L'hydroxyde est chauffé d'une façon continue de 16° à 1 025°. Les pertes de poids qui résultent de cette élévation de température sont enregistrées photographiquement par notre procédé habituel (fig. 11).

Températures remarquables. — La courbe indique que les pertes de poids ont lieu entre 15° et 150°, 220° et 400° ; il y a une légère ondulation vers 300° et finalement entre 770° et 900°.

Explication des pertes. — Nous pouvons attribuer les diminutions de poids successivement au départ de l'eau d'imbibition, puis de l'eau d'hydratation en deux temps. L'ondulation enregistrée vers 300° peut avoir deux origines :

ou une perte de SO_3 par décomposition de sulfate entraîné avec le précipité,

ou une perte de CO_2 du carbonate de zinc formé au contact de l'air.

Par analogie avec le cadmium nous avons conclu à la présence de carbonate.

Pour le vérifier nous avons traité le précipité par de l'acide chlorhydrique, recueilli le gaz dégagé sur du mercure et constaté son absorption par la potasse.

Correspondance en poids. — Poids de la prise : 497 mg. Perte totale : 170,1 mg. Reste en oxyde de zinc : 326,9 mg.

Perte de 220° à 400° : 60 mg.

Perte de 700° à 900° : 64 mg.

Le produit obtenu à 1 000° est de l'oxyde de zinc.

Le pourcentage de perte en passant de ZnO, H_2O à ZnO est de 18 o/o.

Si nous calculons la perte subie de 700° à 900° nous trouvons qu'elle est de 16,6 o/o.

Nous pouvons donc supposer que de 400° à 700° existe l'hydrate de formule ZnO, H_2O qui se décompose de 700° à 900° pour donner ZnO.

La perte subie de 220° à 400° est de 13,6 o/o. Si nous supposons un hydrate de formule ZnO, $2H_2O$, il éprouve une perte de 16,8 o/o pour devenir ZnO, H_2O. Ce qui nous indiquerait que de la température ordinaire à 220° on a ZnO, $2H_2O$ qui se décompose pour donner ZnO, H_2O de 220° à 400°.

En résumé l'examen de la courbe permet de mettre en évidence :

1° jusqu'à 220° : ZnO, $2H_2O$;

2° de 400° à 700° : ZnO, H_2O ;

3° au-dessus de 900° : ZnO.

Conclusions. — 1) Le zinc métallique est recueilli à partir d'une solution N/10 et le rendement faradique en zinc semble indépendant de la concentration.

2) Il y a production d'hydroxyde de zinc dans les électrolyses des solutions, mais l'hydroxyde dissous n'est mis en évidence que pour N/1 000, N/500 et N/200.

3) Du sulfate basique est signalé dans les précipités formés avec des solutions N/500 et N/200.

4) L'hydroxyde de zinc est soluble dans l'eau distillée à raison de 5,8 mg. par litre ; dans les solutions la solubilité de l'hydrate fait passer le *p*H de 4,9 à 7,1.

5) L'hydrate de zinc précipité se comporte comme répondant à la formule ZnO, $2H_2O$. Il perd une première molécule d'eau de 220° à 370° et une deuxième de 770° à 920°.

Bibliographie

32. van Ruin. — *Chem. Weekbl.*, **5** (1908), 1.
33. Matignon et Desplantes. — *C. R.*, **140** (1903), 853.
34. Mengarini. — *Kolloïd. Z.*, **10** (1912), 113.
35. Parks, Hablutzel et Webster. — *J. Ann. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2792.

CHAPITRE VII

PLOMB

Rappel de quelques propriétés. — Références : 36-37-38.

Electrolyse — Le sel électrolysé est du nitrate de plomb dans des solutions dont les normalités sont comprises entre N/5 000 et N.

Aspect. — L'électrolyse présente des aspects particuliers pour chaque solution considérée, mais toutefois nous pouvons classer les précipités en deux catégories : ceux obtenus pour les solutions inférieures à N/10 et ceux correspondant aux solutions N/10 et N.

a) *Normalités inférieures à N/10.* — Les deux caractéristiques du phénomène à la cathode sont le dégagement d'hydrogène et la formation d'un précipité spongieux, constitué par des houppes juxtaposées dont la couleur va du noir foncé au gris. Puis de petits flocons blancs apparaissent, la couleur des houppes se modifie et les extrémités blanchissent. Finalement la masse devient blanche, qu'elle reste suspendue à l'électrode ou qu'elle tombe dans le vase. De plus au voisinage immédiat de la cathode le liquide devient laiteux.

b) *Normalités N/10 et N.* — Le précipité change complètement d'aspect. Le dégagement gazeux n'est pas perceptible. Sur la cathode se déposent des germes brillants qui bientôt la recouvrent d'une gaine grise semée de petites paillettes miroitantes. Le dépôt s'accroît et, pour la solution N/10, il est constitué par un ensemble de particules irisées, alors que pour N la cathode présente une teinte uniforme, de couleur gris blanc, parsemée de points scintillants.

Conséquences. — Il n'est pas douteux que les précipités correspondant au paragraphe *a*) subissent la transformation connue du plomb dans l'eau. Les précipités répondant aux solutions N/10 et N semblent résister davantage à cette action. Il y a donc comme dans le cas du zinc de l'hydroxyde qui peut se former par un mode électrolytique à préciser et par action du plomb sur l'eau.

Dans le but de serrer au plus près la réalité du dépôt électrolyti-

que on opère dans un temps très court. La valeur élevée du poids atomique du plomb permet d'avoir déjà un précipité appréciable, pour une durée d'électrolyse faible. Différents essais nous ont montré qu'un temps d'électrolyse correspondant à un dégagement d'hydrogène, mesuré au coulomètre, de quelques centimètres cubes est suffisant. Dans toutes nos expériences ce nombre est voisin de 4 cm³. Le dépôt est soustrait rapidement à l'influence de la solution, dans le cas où il se détache de la cathode il est vite recueilli par décantation une fois l'électrolyse terminée.

Dosage. — La difficulté du dosage réside donc dans la facilité de la réaction du plomb sur l'eau. Le procédé qui, après essais, a donné le meilleur résul at est le suivant. Sitôt la fin de l'électrolyse, la cathode est recueillie dans un vase de Bohême, l'eau de la solution est vidée sur un Gooch. Le dépôt est mis dans l'alcool, puis rapidement filtré. Un lavage à l'alcool est effectué et le précipité est mis dessécher à l'étuve à 95°. Avec ces précautions il n'y a pas d'altération visible entre l'arrêt de l'électrolyse et la pesée. Si nous ne lavons pas à l'alcool le précipité se transforme complètement pendant la dessiccation en massicot.

Le précipité, une fois pesé, est dissous dans très peu d'acide nitrique, ensuite, le plomb est dosé par la méthode de précipitation sous forme de sulfate.

Le dosage de l'hydroxyde dissous a lieu par la méthode générale indiquée. Sa neutralisation se fait par l'acide nitrique N/10.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Normalité	pH		Plomb					Rendement par rapport au dépôt selon Faraday	Pourcentage de Pb mét. dans le précipité
	avant électrolyse	après électrolyse	Poids du dépôt cathodique desséché à l'étuve à 95°	contenu dans le dépôt cathodique	sous forme d'hydroxyde dissous	total déposé	déposé selon la loi de Faraday		
N/5 000	5,38	5 6	14,5	13,2	5,5	18,7	37	50	40
		6,35	15,0	13,4	13	26,4	38,8	68	26
N/1 000	5,37	5,3	23 8	21	7,8	28,8	37.9	76	16
		5,1	24,5	21,6	8	29,6	38	78	12
		5	23,5	22,2	9	31,3	37.9	80	61
N/500	5,32	5,95	22,9	20.9			37		42
		5,2	28	26 6	7	33,6	38,5	88	67
		5,27	23,2	20,8	10	30,8	37,8	81	31
N/200	5,22	5,53	27,2	25,4			37,9		59
		4.96	27,5	24,4	8	32,4	38	85	22
		5,12	27,1	23,8	11	34,8	37.9	92	13
N/10	4,52	4,57	34,2	32		32	37.9	85	62
		4,1	33,4	31,8		31.8	37,9	83	63
N	3,12	3,3	38,3			38,3	38	Rendement de 100 o/o probablement par traces d'hydratation.	
		3,03	38,4			38,4	38		

Remarque. — Malgré les précautions que nous avons prises, il est certain que la réaction du plomb sur l'eau se manifeste toujours et altère les résultats vrais. D'autre part, les temps de manipulations, de même que les gestes expérimentaux, jusqu'au lavage du précipité par l'alcool, ne sont jamais identiques. Ces différents facteurs interviennent, fort probablement, pour modifier l'analyse dans un sens imprévisible quantitativement.

Le dosage du plomb permet de déterminer l'eau d'hydratation donc les pourcentages en plomb métallique et plomb hydraté. L'erreur qui peut être commise dans la détermination du plomb est en général une erreur par défaut. Celle-ci, du fait que le rapport $\frac{PbO}{H_2O} \neq 11$, affecte assez fortement le résultat et on peut dire que la quantité de plomb métallique calculée est une quantité minimum.

En dehors de la solution N/10 pour laquelle les résultats sont concordants, les remarques précédentes peuvent expliquer les divergences constatées.

Résultats. — Le *p*H des solutions initiales est toujours acide, il croît avec la concentration.

La variation de *p*H pendant l'électrolyse est peu importante par suite de la faible quantité d'hydroxyde dissous du fait de la courte durée de l'électrolyse.

Le pourcentage d'hydroxyde dissous est sensiblement constant.

Le plomb métallique apparaît dans le précipité à toutes les concentrations.

Le rendement total croît faiblement et oscille autour de 80 o/o.

Etude de la solubilité de l'hydroxyde. — De l'hydroxyde préparé par précipitation par la soude dans une solution de nitrate de plomb est solubilisé dans diverses solutions.

Le dosage par la méthode déjà citée a donné :

*p*H initial		*p*H	Plomb dissous
5	Eau distillée	7,5	144,9 mg
5,38	N/5 000	7,5	219,4 »
5,37	N/1 000	7,2	405,7 »
5,32	N/500	6,95	339,4 »
5,2	N/200	6,5	428,4 »
4,2	N/10	5,5	537,4 »

La quantité d'hydroxyde dissous est particulièrement importante ce qui entraîne des variations de *p*H.

Conclusions. — 1) Dans toutes les électrolyses de solutions de

nitrate de plomb il y a formation d'hydroxyde sauf pour une solution N où il ne peut y en avoir que des traces.

2) De l'hydroxyde se dissout, il n'est pas mis en évidence pour les solutions N/10 et N.

3) La quantité de l'hydroxyde dissous semble indépendante de la concentration.

4) L'hydroxyde formé peut résulter de l'attaque du plomb par l'eau.

5) Du plomb métallique se dépose à toutes les concentrations et, les quantités dosées sont toujours plus petites que la réalité, par suite de la réaction du plomb sur l'eau.

6) Le rendement faradique croît légèrement avec la concentration et atteint un rendement voisin du maximum en plomb métallique pour une concentration normale.

7) L'hydroxyde de plomb est soluble dans l'eau distillée à raison de 144,9 mg. de plomb par litre.

Il se dissout également dans les solutions de ses sels et la solubilité croît avec la concentration des solutions.

Bibliographie

36. Clowes. — *Proc. Chem. Soc.*, **18** (1902), 46.
37. Paul Ohlmuller. Heise et Auerbach. — *Arb. Kais. ger. Arnt.*, **23** (1906), 377.
38. Glasstone. — *J. Chem. Soc.*, **119** (1921), 1689 et 1914.

TROISIÈME PARTIE

Dans cette dernière partie, nous nous proposons d'interpréter les faits, exposés dans les chapitres précédents, en vue d'expliquer le dépôt, simultané ou non, d'un métal et de son hydroxyde, lors de l'électrolyse.

CHAPITRE PREMIER

RÉSULTATS COMPARÉS DES DIFFÉRENTES ÉLECTROLYSES

Nous indiquons dans la première partie que les métaux, dont l'étude des dépôts par électrolyse en solution étendue fait l'objet de ce travail, peuvent être classés suivant leur action sur l'eau, en trois groupes :

1) Argent et cuivre.
2) Nickel, cobalt et cadmium.
3) Zinc et plomb.

Pour voir si ce classement *a priori* correspond à celui qui peut être fait, eu égard aux propriétés électrolytiques, nous essayerons de grouper les faits communs à toutes nos électrolyses, pour en dégager les caractères généraux.

La propriété commune principale est la suivante :

Dans l'électrolyse en solution étendue d'un sel des métaux cités, il y a toujours formation d'hydrate accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Un certain nombre de constatations complètent la précédente :

les hydroxydes formés peuvent apparaître à l'état de précipité solide ou dissous dans la solution. Le plus souvent les deux formes coexistent ;

la quantité d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît. Il en est de même de l'hydroxyde précipité, mais ce dernier peut être mis en évidence alors que le premier n'est déjà plus décelable ;

la solubilité des hydroxydes par voie électrolytique est souvent très supérieure à la solubilité par agitation mécanique ;

la dissolution des hydroxydes par voie mécanique ou électrolytique entraîne une augmentation du *p*H de la solution dont la valeur se rapproche de 7, ce qui montre que la solution d'acide est devenue neutre ;

à mesure que la formation d'hydroxyde diminue le dégagement d'hydrogène s'atténue pour cesser simultanément avec l'hydroxyde ;

toujours pour des solutions étendues, le dépôt métallique ne constitue pas un caractère aussi général ; il n'apparaît que pour certaines concentrations variables avec le métal considéré ;

le dépôt d'hydroxyde et le dépôt de métal sont des phénomènes complémentaires ;

la présence d'hydroxyde, dans une solution saline, peut entraîner la formation de sels basiques plus ou moins abondants suivant les concentrations envisagées. Il y a des proportions optima, ce qui permet de souligner le caractere chimique des réactions qui ont lieu dans l électrolyse.

Dans le tableau suivant nous groupons les principaux renseignements et résultats ayant trait à ces mesures.

	Potentiels d'électrode normaux à 25°	Surtensions dans une solution d'acide sulfurique	Concentration jusqu'à laquelle l'hydroxyde dissous est dosable	Concentration à laquelle le métal apparaît	Obtention d'hydrate solide
Argent . .	AgAg+ + 0,798	0,15	N/500	Toutes concentrations N/10 000	Pas
Cuivre . .	CuCu+ + 0,344	0,23	N/500	Toutes concentrations	N/200
Nickel . .	NiNi+ — 0,231	0,21	N	N	N
Cobalt . .	CoCo+ — 0,29	0,23	N/200	N/10	N/200
Cadmium .	CdCd+ — 0,401	0,48	N	N/10	N
Zinc. . .	ZnZn+ — 0,762	0,70	N/200	N/10 dosé N/1 000 examen microscopique	N
Plomb . .	PbPb+ — 0,122	0,64	N/200	Toutes concentrations	N/10

En examinant ces résultats on constate qu'à toutes les concentrations du métal se dépose dans le cas des solutions de l'argent, du cuivre, du plomb.

Puis ensuite le zinc, le cadmium et le cobalt apparaissent pour une concentration N/10.

Le nickel ne précipite à l'état métallique que pour une concentration normale.

L'examen des résultats de l'électrolyse nous conduit à faire une comparaison entre les métaux présentant, par ailleurs, des caractères analogues.

Ainsi pour le zinc et le cadmium il est curieux de constater que celui qui se dépose le mieux à l'état métallique est précisément celui qui est le plus oxydable.

Pour le nickel et le cobalt nous constatons que, sans différence manifestement apparente, le dépôt métallique apparaît pour une concentration plus faible pour le cobalt que pour le nickel.

Quant au plomb, malgré son action sur l'eau il se trouve à l'état métallique quelle que soit la concentration.

De même que l'on connaît, dans la pratique, le résultat de l'action de tel ou tel corps ajouté à l'électrolyte, il convient d'examiner si les hydroxydes qui se dissolvent ne provoquent pas, par leur présence, un comportement spécial.

En particulier, il peut sembler intéressant, *a priori*, d'être rensei-

gné sur le caractère fonctionnel de ces hydroxydes, qui sera utilisé plus loin.

L'argent donne un oxyde Ag_2O, l'existence de l'hydroxyde comme forme transitoire n'est pas certaine. Mais il est admis qu'une solution contenant de l'oxyde se comporte comme une base forte.

L'hydroxyde de cadmium, dont la neutralisation par un acide fort s'effectue avec un dégagement d'environ 20 000 calories, est une base de force moyenne.

L'hydroxyde de cuivre, dont la basicité est légèrement supérieure à celle du cadmium, se rapproche des bases fortes.

L'hydroxyde de nickel a un caractère basique peu accusé.

L'hydroxyde de cobalt se solubilise dans les solutions concentrées de soude présentant ainsi un caractère amphotère.

De même, les hydroxydes de plomb et de zinc, qui peuvent donner des plombites et des zincates sont des hydrates amphotères.

D'après cet ensemble de résultats, il n'apparaît pas que nous puissions grouper les métaux selon les indications de notre premier classement, pour expliquer la nature du dépôt sous forme de métal ou sous forme d'hydroxyde suivant les concentrations de la solution électrolysée.

CHAPITRE II

FORMATION DES HYDROXYDES AU COURS DE L'ÉLECTROLYSE

Hypothèses de la formation d'hydroxyde. — Nous venons d'exposer les conditions dans lesquelles se forment les hydroxydes pendant l'électrolyse. Les considérations suivantes constituent une explication de cette formation.

1) Le métal formé à la cathode réagit sur l'eau.

2) La tension employée étant suffisamment grande, un dégagement d'hydrogène accompagne le dépôt du métal. L'hydrogène dégagé provient de la région extrêmement voisine de la cathode, où il se produit, par suite, un enrichissement local en ions $(OH)^-$ dont la concentration peut être telle que la précipitation de l'hydroxyde s'effectue a partir du sel employé comme électrolyte.

3) Comme le suppose M. Jolibois, des réactions ioniques ont lieu entre le cathion métallique et l'oxydrile. C'est l'orientation particulière du dipole, constitué par la molécule d'eau, dans le voisinage intime de la cathode, qui permet cette union.

Evaluation des produits cathodiques. — Il faut remarquer que, quelle que soit l'hypothèse retenue, la somme des poids des produits déposés ou dégagés à la cathode est supérieure aux poids prévus par la loi de Faraday.

A la cathode il apparaît du métal, de l'hydroxyde et de l'hydrogène. On peut exprimer les quantités de métal et d'hydrate recueillies par leur équivalent en hydrogène : H_1. Si nous connaissons le nombre de coulombs qui ont traversé l'électrolyte pendant l'expérience, nous pouvons calculer, par la loi de Faraday, le nombre de centimètres cubes d'hydrogène dégagés : H_2. Il résulte des trois hypothèses mentionnées que $H_1 > H_2$. En effet :

1) Soit M un métal réagissant sur l'eau suivant la réaction :

$$M + H_2O \rightarrow HO.M + H.$$

Chaque fois qu'un cathion se dépose, simultanément, il dégage 1 hydrogène. Le résultat est donc double de celui prévu par la loi de Faraday. Si la transformation en hydroxyde n'est pas complète, la somme métal + métal sous forme d'hydroxyde est égale au nombre prévu par Faraday.

2) Un ion hydrogène se dégage laissant ainsi un ion OH^-. On sait que la somme quantité d'hydrogène + quantité de métal répond au bilan faradique. Mais l'ion OH^- précipitant un hydroxyde accroît dans le précipité la quantité de métal. La somme des poids ainsi formés est plus grande que ne l'indique la loi de Faraday.

3) Dans ce cas systématiquement il y a dégagement d'hydrogène, en concordance avec la loi de Faraday, et formation supplémentaire d'hydroxyde. Les produits que l'on peut recueillir sont donc deux fois ce qui pouvait être calculé par la loi quand il n'apparaît pas de métal.

Expérience. — Pour vérifier les conclusions précédentes l'expérience suivante est réalisée

Avec le générateur à courant continu haute tension, l'électrolyse du sulfate de nickel est effectuée. Le sel de nickel est choisi parce que l'hydroxyde formé est bien défini et que le rendement en hydroxyde est bon. La concentration est N/200 pour des raisons analogues. Nous tiendrons compte du sulfate basique formé et le déduirons du poids du nickel qui est dosé.

Deux béchers de 1 000 cm^3 sont utilisés comme vases électrolytiques. Dans le compartiment cathodique la cathode est constituée par un fil de platine encastré dans un tube de verre retourné sous la collerette d'une burette graduée. L'agitation a lieu comme d'habitude. La burette est remplie par aspiration.

Pendant l'électrolyse l'hydrogène se dégage et est mesuré en volume, l'hydroxyde pesé ; le nickel et l'ion SO_3 sont dosés. Bien que la quantité d'hydrate dissous ne soit pas négligeable, elle n'est

pas évaluée. Seulement, le même liquide est utilisé pour les expériences successives, nous ajoutons la quantité nécessaire de sel pour maintenir la concentration constante.

Tous les résultats sont évalués en centimètres cubes d'hydrogène, la comparaison se fait ensuite directement avec l'hydrogène dégagé au coulomètre.

L'examen de ce tableau montre ainsi qu'il est prévu que le rendement, portant sur l'ensemble des produits apparaissant à la cathode,

Poids du nickel total dosé à la cathode	Poids du nickel entraîné sous forme de sulfate basique	Poids de nickel réellement déposé par électrolyse	Equivalence en cm^3 d'H du poids de ce nickel	Hydrogène recueilli dans la burette	Hydrogène total représentant la quantité du dépôt cathodique	Hydrogène recueilli au coulomètre	Rendement comparé
30 mg.	3,3	26,7	10,2	14,1	24,3	16,3	148
34	3,7	30,3	11,5	14,9	26,4	16,5	160
38,8	4,4	34,4	13,1	14,1	27,2	16,3	168

est plus fort que celui calculé en conformité avec la loi de Faraday.

Le poids du nickel déposé croît avec les électrolyses successives, ce qui s'explique très bien par la présence d'hydroxyde dissous. En effet, la solution se sature peu à peu en hydroxyde, ce qui augmente le dépôt solide d'autant.

Le dégagement d'hydrogène est sensiblement constant atteignant 90 o/o du dégagement au coulomètre. Une partie de l'hydrogène dégagé reste occluse dans le précipité, comme il a déjà été signalé, ou se diffuse dans la masse liquide.

Donc il s'agit bien à la cathode de réactions que peuvent expliquer les hypothèses précitées.

Dans quelles conditions ces hypothèses se justifient-elles, c'est ce qui va être examiné.

I. Action du métal sur l'eau. — Un certain nombre de métaux tels que les alcalins et les alcalino-terreux ont sur l'eau une grande aptitude réactionnelle. D'autres métaux l'ont à un degré moindre. Parmi ceux-ci il faut faire une distinction entre le métal qui réagit sur l'eau, parce que l'équation thermodynamique est en faveur de la formation de l'hydrate, et celui qui attaque l'eau, favorisé par la présence de corps étrangers, en particulier de gaz dissous.

Les chaleurs de formation des oxydes ont été bien étudiées et si

les résultats présentent un certain étalement, celui-ci n'affecte pas l'ordre des réactions.

La chaleur de formation des hydroxydes n'est pas toujours connue, mais ne doit s'éloigner que de fort peu de celle des oxydes si l'on en juge d'après les cas où les deux nombres sont publiés.

Les nombres suivants sont donc les plus forts, c'est-à-dire ceux qui donnent à la formation oxydée ou hydratée le plus de probabilité pour une formation éventuelle, par action du métal sur l'eau.

Métal	Oxyde	Hydroxyde
Argent	Ag_2O 7 000 cal.	
Cuivre	CuO 38 300 cal.	$(HO)_2Cu$ 38 300 — 1 100 cal.
Nickel	NiO 61 000 cal.	$(HO)_2Ni$ 61 500 cal.
Cobalt	CoO 57 600 cal.	$(HO)_2Co$ 64 500 cal.
Cadmium	CdO 62 360 cal.	$(HO)_2Cd$ 66 300 cal.
Plomb	PbO 52 400 cal.	
Zinc	ZnO 84 800 cal.	$(HO)_2Zn$ 84 800 + 3 000 cal.

Pour faire le bilan thermodynamique il faut comparer ces chaleurs de formation à la chaleur de formation de l'eau. Celle-ci, pour l'eau, considérée à l'état liquide, est de 68 300 calories.

De l'examen des nombres du tableau il résulte que les métaux étudiés se classent en :

1) *Argent et cuivre.* — La chaleur d'oxydation est très inférieure à la chaleur de formation de l'eau. Donc ces métaux ne peuvent répondre à l'hypothèse expliquant la présence d'hydroxyde par action du métal sur l'eau.

2) *Nickel, cobalt, cadmium.* — La chaleur d'oxydation ou d'hydratation est voisine mais inférieure à 68 300.

La chimie donne souvent des exemples de réactions thermodynamiquement possibles, et qui n'ont pas lieu, par suite d'une certaine inertie chimique. *Il n'est pas d'exemple que l'inverse ait lieu.* On ne voit pas par quel processus se ferait l'emprunt du supplément de calories nécessaires. D'autre part, il faut tenir compte des nombreux faits expérimentaux et d'utilisation qui montre l'inaltérabilité au contact de l'eau des trois métaux cités.

Par suite de l'importance pratique de cette question de nombreuses études ont été faites. Il faut rappeler les points principaux.

L'eau ne réagit pratiquement pas sur le nickel et M. Chaudron n'a pas constaté d'attaque de nickel par la vapeur d'eau entre 400° et 1 100°. Il en est de même pour le cobalt à la température ordinaire, une action se produit au rouge. Pour le cadmium, l'inaltérabilité a lieu même à l'ébullition de l'eau, il ne la décompose qu'au rouge. Il présente une légère oxydation à l'air humide.

Faut-il également rappeler l'emploi de ces métaux en galvanoplastie? Le nickelage, le cobaltage et le cadmiage donnent d'excellents résultats. Les altérations produites ne sont pas dues au fait de l'action de l'eau sur le métal protecteur, mais sur le métal protégé par suite de solution de continuité dans sa surface.

Il semblerait curieux que des corps ayant une aptitude réactionnelle, si faible soit-elle, avec l'eau, fussent choisis comme revêtement de métaux oxydables. Attendu, surtout, que c'est sous cette forme, métaux associés formant couple, que la corrosion se manifeste le plus facilement.

Donc on peut considérer que ces métaux sont sans réaction sur l'eau.

3) *Plomb et zinc.* — Thermodynamiquement parlant le plomb ne peut réagir sur l'eau. Mais il est connu que, si le plomb est sans action sur l'eau distillée privée de gaz dissous, en présence d'oxygène il réagit et il y a formation de PbO ou $(HO)_2Pb$.

Pour le zinc, le cas est net, la chaleur d'oxydation est plus grande que la chaleur de formation de l'eau et il y a réaction. Dans un certain nombre de cas un dépôt d'hydrocarbonate produit par une première altération isole le métal à la manière d'un vernis et le rend, par la suite, inaltérable, d'où l'emploi du zinc comme revêtement. La même raison ne peut jouer dans le cas de l'électrolyse du fait de la formation instantanée du précipité.

Donc si la formation d'hydroxyde peut s'expliquer, pour le zinc et le plomb, par action du métal sur l'eau, elle ne peut être bien vraisemblable pour le cadmium, le cobalt et le nickel et elle est impossible pour le cuivre et l'argent.

II. Précipitation de l'hydroxyde par action de l'ion OH^- sur l'electrolyte même. — La tension employée est toujours suffisante pour que le dépôt de métal soit accompagné, quelle que soit la valeur de la surtension, d'un dégagement d'hydrogène. L'hydrogène provient de la décomposition de l'eau. La région qui s'appauvrit en ions H^+ est la région en contact intime avec la cathode. La concentration en ions OH^- augmente d'autant et elle est suffisante pour que le pH puisse devenir supérieur à 7 avant qu'un équilibre ait pu être créé. Ce déséquilibre peut être tel qu'il détermine une précipitation d'hydroxyde non pas aux dépens du métal qui se forme mais du sel.

Cette hypothèse a un caractère général et elle peut expliquer la précipitation d'un hydrate quelconque.

Puisque le sel est sensible, éventuellement, à la concentration en ions OH^-, essayons de voir s'il y a des conditions où des ions OH^- se forment en abondance et comment se comporte le sel sous cette influence. L'industrie fournit des exemples typiques dans le cas de la galvanoplastie. Si on considère la liste des corps qui constituent les principaux bains connus servant d'adjuvant, on rencontre entre autres deux groupes principaux :

1) le groupe des sels qui comporte du sulfate de sodium ou de magnésium, du chlorure de sodium et d'ammonium, de la soude, du carbonate de sodium ;

2) le groupe des complexes formé en général par action d'un cyanure sur le sel à électrolyser. Le cyanure est, soit celui de potassium, sodium, ammonium. On ajoute également du carbonate de sodium.

Quand une électrolyse est effectuée en présence de sel alcalin le cathion alcalin va se déposer à la cathode. Et, sans connaître le mécanisme électrolytique de la molécule complexe, il est permis de supposer que le véritable cathion prend le même chemin. Donc à la cathode dans les deux cas une concentration très importante de cathions alcalins. Il faut remarquer la forte teneur des bains en ces sels d'apport.

Si du sodium apparaît on a : $2Na + 2H_2O \rightarrow 2HONa + H_2$. Et par suite de la dissociation ionique de la soude une forte concentration en ions $(OH)^-$ dans le voisinage immédiat de la cathode.

Il serait paradoxal :

1) d'expliquer la formation d'hydroxyde par suite d'une concentration d'ions OH^- dans la région cathodique pour des solutions diluées ;

2) de constater qu'une forte concentration d'ions OH^- ne produit pas d'hydroxydes ;

3) de choisir précisément des alcalins générateurs d'ions OH^- pour obtenir du métal.

Dépôt de nickel à partir d'une solution étendue en présence de sulfate de sodium. — Indépendamment de ces exemples nous avons essayé de reproduire le schéma de la réaction précédente.

L'expérience porte sur une électrolyse de sulfate de nickel, l'hydroxyde qu'il donne est bien défini. Le choix de la concentration de la liqueur est facile. On sait que, par exemple, à N/200, le dépôt est entièrement formé d'hydroxyde, avec un peu de sulfate basique. On se propose de voir si une telle solution, en présence d'un sel alcalin SO_4Na_2, peut fournir du nickel métallique, alors que toutes les expériences précédemment citées donnaient intégralement de l'hydroxyde pour la concentration considérée.

Dispositif expérimental. — Un bécher d'un litre sert de vase électrolytique. La cathode est constituée par un cylindre de toile de platine de 70 mm. de haut et de 50 mm. de diamètre. L'anode est un fil de platine enroulé en large hélice contre la paroi du bécher. La cathode est centrée sur l'axe du bécher. Un agitateur est placé à l'intérieur de la cathode.

Le liquide électrolytique est constitué par un litre de solution de sulfate de nickel à N/200 dans lequel on a ajouté 50 g. de sulfate de sodium cristallisé. On souligne la disproportion entre les 146 mg. de nickel et les 6 000 mg. de sodium.

La tension aux électrodes est d'environ 4 volts avec un courant de 0,4 à 0,5 A. Une forte agitation a lieu pendant l'électrolyse.

Dans les conditions indiquées il se dépose du nickel d'aspect brillant, très adhérent puisque la cathode est lavée sans précaution et fortement au jet du robinet d'eau. La durée de l'électrolyse est longue. En 5 heures environ 100 mg. sont déposés.

En une vingtaine d'heures on a obtenu un poids de 118 mg., soit 83 o/o et de 138,5, soit 94 o/o de rendement.

Variation des conditions d'experiences. — Avec du sulfate de nickel seul à N/200 il y a immédiatement formation d'hydroxyde bien que la densité de courant soit faible.

Avec une concentration inférieure en sulfate de sodium quelques grammes par litre, il y a aussi apparition d'hydroxyde.

Avec une concentration à N/1 000 de nickel et 50 g. par litre de sulfate de sodium le dépôt est constitué par 11 mg. de Ni et 8 mg. de Ni sous forme $(HO)_2Ni$, après 2 heures d'électrolyse, alors que sans sulfate de sodium, on obtient intégralement de l'hydroxyde.

Conclusion. — Cette expérience n'a pas pour but de donner un autre mode d'emploi pour l'obtention d'un bon dépôt de nickel. Aussi il n'a pas été cherché les meilleures conditions de concentration et de courant.

Il faut souligner ce que met en évidence cette expérience. Une électrolyse d'une solution de nickel, à une concentration telle qu'il se produit de l'hydroxyde, quel que soit le voltage, donne un dépôt de nickel si elle a lieu en présence d'une solution concentrée de sulfate de sodium, générateur instantané d'une quantité considérable d'ions OH^-.

Il a été constaté que le pourcentage d'hydroxyde diminue quand la concentration croît. Avec cette hypothèse on ne voit pas une explication bien satisfaisante. D'après les conditions expérimentales il y a toujours un voltage suffisant pour la production d'hydrogène ; donc il semble que la précipitation de l'hydroxyde ne devrait pas suivre une loi exprimée en fonction de la concentration, mais plutôt en

fonction de la densité de courant. Ici cette dernière est sensiblement constante.

De ces faits et des remarques tirées de la pratique industrielle, il paraît possible de conclure que l'hypothèse discutée ne semble pas convenir.

3) *Formation de l'hydroxyde par action ionique :* OH^- *sur* M^+. — Cette hypothèse à premier examen semble faire double emploi avec la précédente. En fait elle est très différente. Le mécanisme expliqué dans l'historique montre cette barrière d'ions $(OH)^-$ sur laquelle le cathion vient buter. Il peut s'unir pour former l'hydroxyde, mais il y a aussi une probabilité, fonction entre autres de la concentration pour qu'il échappe à cette action. On peut concevoir dans la réaction $M^+ + HO^- \rightarrow HOM$ une vitesse de réaction qui, suivant sa grandeur, favorisera ou non la formation d'hydrate.

Il semble que cette hypothèse convienne mieux pour expliquer la précipitation des hydroxydes de cuivre et d'argent, étant donnée leur chaleur d'oxydation, leurs tensions de dépôt et leurs surtensions.

Il est plus facile également, par elle, de concevoir la solubilité importante des hydroxydes par voie électrolytique et de relier le pourcentage d'hydroxyde précipité à la dilution. Son caractère général a permis d'interpréter certains faits, en particulier les phénomènes d'électrolyse par étincelles (39-40), une cataphorèse (41) qui conduisit à la mesure de vitesse d'ions (42-43).

Bibliographie

39. Jolibois et Bossuet. — *Bull. Soc. Chem.*, **57**, 348.
40. De Becco. — *Thèse Paris*, 1939.
41. Jolibois. — *C. R.*, **212**, 858.
42. Jolibois, Fer et Lateulade, *C. R.*, **213**, 993.
43. Clérin. — *Thèse Paris*, 1945.

CHAPITRE III

ÉLABORATION DU MÉTAL A PARTIR DE L'HYDROXYDE

L'hypothèse de M. Jolibois admet la formation d'oxyde avant le dépôt de métal. Si elle est d'un emploi facile pour expliquer la formation des oxydes, elle implique une conséquence qui n'est pas sans poser un problème : comment peut-on passer de la forme hydratée au métal, au sein même de l'électrolyse ?

Les objections de faits, que nous avons opposées à l'hypothèse

n° 2 du chapitre précédent, vont servir de point de départ à une explication.

Nous avons signalé que le milieu cathodique présente, dans les électrolyses utilisant comme produits d'addition des sels alcalins, par exemple, une forte concentration en ions OH^-. Cependant il n'y a pas de précipitation de l'hydroxyde, au contraire, le métal se dépose.

Les différents cathions ainsi utilisés sont : Mg^+, K^+, NH_4^+ et Na^+. Le choix de ces métaux ne peut pas ne pas surprendre. On rattache immédiatement à leur présence dans l'eau la formation de solution basique. Et il paraît pour le moins étrange que la formation d'hydroxyde soit évitée par ce moyen.

Mais il paraît naturel d'invoquer alors le dégagement d'hydrogène qui accompagne toujours l'action de ces différents cathions sur l'eau. C'est donc donner à cet hydrogène un rôle prépondérant, et lui attribuer des propriétés réductrices particulièrement efficaces.

Pouvoir réducteur de l'hydrogène. — Il faut montrer maintenant que l'hydrogène électrolytique a un pouvoir réducteur considérable, plus important que l'hydrogène ordinaire dans toutes ces réactions qui ont lieu à la température ambiante.

La réduction par l'hydrogène électrolytique est un fait connu qui, du domaine du laboratoire, est passé dans celui des réalisations semi-industrielles. Mais il importait de reproduire des conditions expérimentales, aussi voisines que possible de celles de l'électrolyse schématique et de bien isoler l'action de l'hydrogène.

M. Jolibois (44) a déjà cité certains faits. En collaboration avec lui (45) nous avons montré le pouvoir réducteur de cet hydrogène électrolytique en donnant à nos expériences un caractère particulièrement démonstratif.

Le principe de celles-ci est de diriger un véritable jet d'hydrogène sur le corps à réduire.

Nous procédons à l'électrolyse de l'eau distillée dans un large cristallisoir, entre une anode : petite plaque de platine et une cathode : points de platine ou de plomb, grâce à un courant de voltage élevé. L'hydrogène libéré est utilisé pour opérer la réduction d'un certain nombre d'oxydes.

Le corps à réduire est fixé sur un verre fritté. Il y est maintenu par une aspiration d'eau provoquée par une trompe. Cette aspiration a aussi pour effet de drainer le courant d'hydrogène plus facilement à travers l'oxyde.

Successivement l' oxyde de zinc pur du commerce (fig. 12), l'hydroxyde de plomb (fig. 13), l'hydroxyde de cadmium, l'anhydride molybdique et tungstique sont réduits (fig. 14).

Des résultats particulièrement rapides sont obtenus avec l'anhydride molybdique, réaction indiquée par E. Copaux.

Nous avons donné des positions différentes à la cathode, l'anode et la couche à réduire, nous préoccupant de la place de cette dernière par rapport aux lignes de courants.

Les expériences, quelles que soient les positions relatives des électrodes par rapport à l'oxyde, ont toutes donné des résultats négatifs quand le jet d'hydrogène n'atteignait pas cette substance.

Il a été montré également que le parcours pendant lequel l'hydrogène conserve ce pouvoir réducteur accru est très court, quelques millimètres.

De plus, les puissantes réductions obtenues font penser que l'hydrogène ainsi utilisé est de l'hydrogène atomique, en particulier pour la réduction de ZnO qui se forme à la température ordinaire par action du zinc sur l'eau.

Conclusion. — Dans une électrolyse d'eau distillée il se dégage un hydrogène doué de pouvoir réducteur capable de réduire à froid des oxydes à forte chaleur de formation comme l'oxyde de zinc.

Dissolution des oxydes ou des hydroxydes. — Les réductions dont il vient d'être question ont toutes lieu sur des substances solides. De fait les oxydes et hydroxydes des corps étudiés sont très peu solubles.

Mais il a été signalé pour chaque électrolyse la formation d'hydroxydes dissous.

La dissolution, par voie électrolytique, s'effectue avec une vitesse bien supérieure à celle produite par agitation mécanique. Elle est également plus importante et a un caractère de continuité de sorte que, si malgré tout elle est faible en valeur absolue, elle ne peut être négligée par suite de son renouvellement.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène qui se dégage à la cathode se trouve en présence de cet hydroxyde et exerce sur lui sa puissante action réductrice.

Il est naturel aussi, par analogie avec d'autres réactions de même ordre, de supposer que cette réduction est facilitée par le fait que le produit se trouve à l'état dissous.

De plus une autre cause favorable intervient dans le même sens. Contrairement à l'oxyde de zinc, qui a fait l'objet des expériences de réduction citées, les hydroxydes sont soumis à l'action de l'hydrogène au moment même de leur formation, d'où leur plus grande activité chimique.

Fonction chimique des corps à réduire. — Il semble difficile de faire abstraction des propriétés chimiques des corps en présence dans l'électrolyse, et de ne les considérer que du point de vue de leur comportement électrostatique ou électrodynamique.

En effet, le système hydroxyde sel donne un sel basique suivant les concentrations en présence : le dépôt d'hydroxyde de cobalt change

de couleur dans l'électrolyse comme il le fait par précipitation. En particulier le dépôt à N/5 000 prend la coloration brune des précipités obtenus dans les liqueurs où la concentration en ions OH^- est importante.

Nous sommes donc conduit à considérer les hydroxydes, qui participent aux réactions électrolytiques dans le milieu liquide, au point de vue fonctionnel. Ils sont tous marqués par un caractère plus ou moins basique et, pour certains, amphotère.

Rapprochons ces propriétés des résultats comparés des électrolyses, qui nous ont montré que le dépôt métallique apparaît à une concentration déterminée suivant le métal considéré. Le classement s'établit ainsi :

Argent, cuivre, plomb, zinc, cobalt, cadmium et nickel.

Si on tient compte de l'aptitude réactionnelle des métaux sur l'eau on est surpris de voir la place prise par le plomb et le zinc et la différence très nette entre le cobalt et le nickel.

Il a paru qu'une explication pouvait peut-être être recherchée dans le caractère de la fonction basique des hydroxydes qui, suivant le cas, est plus ou moins accusé.

Essai d'explication. — Ayant été frappé par les différences signalées, qui semblent en relation avec la fonction basique, quelques idées sur un mécanisme électrolytique possible nous sont venues à l'esprit.

Le point de départ est le fait de la formation d'hydroxydes. Une hypothèse, celle de M. Jolibois : la réaction première est la formation d'hydroxyde avec dégagement d'hydrogène, puis secondairement, aux dépens de l'hydroxyde le métal peut se former.

On constate également que, généralement, le dégagement d'hydrogène cesse quand il se fait du métal. On peut donc regarder l'hydrogène comme réduisant l'hydroxyde.

Base forte. — Si la molécule d'hydroxyde est représentée schématiquement par HOM la dissociation dans l'eau donne : $HOM \rightleftarrows M^+ + HO^-$. Cette dissociation est d'autant plus complète que la base est plus forte. Et c'est sur cette molécule dissociée que l'hydrogène agit, le plus facilement, par action directe sur l'oxydrile.

Cette dernière réaction $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ se superpose probablement à la dissociation de l'eau $H_2O \leftrightarrows H^+ + HO^-$.

Ces diverses réactions ont leurs constantes d'équilibre particulières et leurs vitesses. La probabilité de réduction dépend donc d'un nombre de facteurs assez grand.

Les conditions énergétiques des réactions tracent une barrière entre des réactions possibles ou non.

Par exemple, le sodium ne pourra pas être déposé à cause de sa

réaction secondaire sur l'eau. Mais par contre l'argent qui donne une base forte, donc fortement ionisée, et qui de plus ne réagit pas sur l'eau, est un métal capable de bons dépôts. Le nickel, au contraire, dont la base est faiblement dissociée, précipitera facilement de l'hydroxyde.

Entrent également en jeu les dissolutions plus ou moins grandes des hydroxydes, si tout l'hydroxyde formé se solubilise, la possibilité de la réduction est plus grande. Le cadmium a un hydroxyde peu soluble d'où sa précipitation malgré la force moyenne de la base.

De même que les phénomènes d'hydrolyse sont régis par un ensemble de réactions, il faut voir dans les phénomènes d'électrolyse un schéma du même ordre. La relation entre le *p*H de la solution et l'électrolyse n'apparaît plus comme une mesure *a priori*, mais comme les conséquences d'un certain équilibre, la variation du *p*H traduit un déplacement d'équilibre de l'ensemble des réactions intervenant entre les produits dissous.

Acide fort. — Quelle sera l'influence d'un acide fort ajouté ? Il peut solubiliser l'hydroxyde trop abondant et de plus il provoque par sa présence un dégagement d'hydrogène qui coopérera à la réduction de l'hydroxyde. On peut également concevoir que dans tout ce système de réactions une catalyse par ions H^+ est possible d'une manière analogue à celle rencontrée dans l'estérification par exemple.

Acide faible. — Un acide faible comme l'acide borique a un rôle de tampon entre cet ensemble complexe et par une teneur déterminée empiriquement sert à maintenir les différentes dissociations dans un état favorable.

Hydroxydes amphotères. — Une mention particulière doit être faite pour les hydroxydes amphotères. Le schéma précédent peut être évidemment reproduit, mais toutefois il faut ajouter une équation pour expliquer le passage de la forme basique à la forme acide :

$$MO^- + H^+ \leftrightarrows HOM \rightleftarrows M^+ + HO^-.$$

Il peut paraître admissible qu'une semblable molécule offre une facilité plus grande à l'action de l'hydrogène et soit assez sensible aux variations de concentration d'ions H^+.

Influence de la concentration. — Dans les différentes électrolyses il a été constaté que, pour une concentration suffisante du sel électrolysé, le métal apparaît et peut même être seul à se former.

Pour expliquer ce fait, en relation avec l'hypothèse de M. Jolibois, il faut se représenter l'ion et son cortège de molécules d'eau polarisée qui s'approchent de la cathode. Plus les ions sont disséminés dans la

solution, par suite de la faible normalité, plus les molécules d'eau sont nombreuses autour d'eux. Un ion qui se présente à la cathode est toujours immédiatement en relation avec un des oxydriles par suite de la grande concentration de ceux-ci. Ce qui explique certains excellents rendements obtenus en hydroxyde.

Mais, pour que l'hydrogène réagisse sur l'hydroxyde qui vient de se former, il y a une grande difficulté tenant à la probabilité moindre de la rencontre H et HOM du fait de l'attraction hors du milieu de l'H et de la faible concentration HOM. L'hydrogène qui ne rencontre pas immédiatement le corps à réduire se dégage et est perdu pour l'électrolyse.

Les deux actions ne sont pas réversibles quant au résultat. Par suite du grand nombre de molécules d'eau entourant la cathode, le métal devant franchir cette barrière rencontre toujours un HO. Mais l'hydrogène libéré et lancé par le champ électrostatique ne suit pas forcément la route qui produit un choc utile avec une molécule HOM.

Si les ions H^+ augmentent leur concentration, il reste toujours un nombre suffisamment grand de molécules d'eau pour que l'hydroxyde se fasse. Et la probabilité pour qu'un choc efficace entre H libéré et une molécule HOM ait lieu est beaucoup plus élevée puisque la concentration des deux corps réagissant a augmenté.

Influence de la densité de courant. — De même la densité de courant se manifeste par des résultats analogues. Une faible densité de courant amène peu d'ions M^+ près de la cathode et on se trouve placé dans des conditions semblables aux faibles concentrations.

Pour une forte densité de courant beaucoup d'ions métal s'approchent de la cathode, ce qui ramène au cas des fortes concentrations. Une réduction active s'opère dans le voisinage de la cathode libérant une grande quantité de métal. Mais ce métal n'apparaît pas forcément sur la cathode (46), d'où un dépôt qui peut être désordonné.

Bibliographie

44. Jolibois. — *C. R.*, **212**, 981.
45. Jolibois et Nicol. — *C. R.*, **223** (1946), 225.
46. Glazunov, Starosta, Vondrasek. — *Z. Phys. Chem. A.* (1939), 185, 393.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié les dépôts cathodiques obtenus par les électrolyses de solutions de sels d'argent, de cuivre, de nickel, de cobalt, de cadmium, de zinc et de plomb, pour des concentrations variables comprises, en général, entre N/5 000 et N.

Nous nous proposions de voir si l'hydroxyde se formait par électrolyse et, de fait, nous avons constaté qu'il est toujours mis en évidence pour une concentration appropriée quel que soit le sel considéré.

Pour obtenir des renseignements permettant d'interpréter au mieux les résultats de l'analyse du précipité cathodique, ce dernier a été comparé à l'hydroxyde préparé par voie chimique. Il en résulte que notre travail présente deux parties juxtaposées. Une première, la plus importante, traitant des dépôts cathodiques en fonction des conditions d'électrolyse, et une deuxième, complémentaire, sur l'étude comparative des hydroxydes obtenus par voie électrolytique dans les conditions indiquées et ceux fournis par les méthodes habituelles de précipitation.

I. — Electrolyse

L'hydroxyde qui se forme par électrolyse se présente généralement sous trois états : précipité, dissous dans la solution, combiné avec le sel quand la concentration est favorable pour donner un sel basique.

En fonction de la concentration croissante on constate que la quantité d'hydroxyde, apparaissant sous une forme quelconque diminue. De plus, il peut être constaté un dégagement d'hydrogène qui accompagne la formation d'hydroxyde et cesse quand celle-ci ne s'opère plus.

Au fur et à mesure que la concentration croît le pourcentage d'hydroxyde diminue et pour une valeur déterminée de celle-ci le métal se dépose. Le poids de métal augmente avec la concentration croissante.

L'influence de l'hydroxyde dissous nous a semblé importante sur la marche de l'électrolyse. Son étude a nécessité la mise au point d'un dosage par neutralisation à l'aide d'un acide fort approprié, neutralisation suivie par variation de conductibilité. Cette méthode nous a permis entre autres de déterminer la solubilité par agitation mécanique d'oxydes ou d'hydroxydes dans la solution de sels ou dans l'eau distillée.

Par ce procédé nous avons pu mettre en évidence que les hydroxydes se dissolvent davantage et plus rapidement par électrolyse que

mécaniquement. La dissolution de l'hydroxyde entraîne comme conséquence la variation du *p*H de la solution vers la valeur 7. On conçoit d'une part que le *p*H de la solution dépende ainsi de la quantité d'hydroxyde dissous et que d'autre part une fois que la solution est saturée en hydroxyde ceux-ci précipitent.

Formation des hydroxydes. — On peut retenir 3 hypothèses :

a) Le métal déposé peut réagir sur l'eau. Cette hypothèse ne peut être envisagée pour les métaux dont les chaleurs d'oxydation sont plus faibles que celles de formation de l'eau.

b) Il se forme dans le voisinage de la cathode un milieu présentant une réaction basique, ce qui peut déterminer une précipitation d'hydroxyde à partir du sel. Cette hypothèse paraît en opposition avec le fait que l'on obtient un dépôt métallique en présence de sels alcalins dans le cas des électrolyses industrielles et dans l'expérience particulière que nous avons citée pour obtenir du nickel en présence de sulfate de sodium.

D'autre part on ne voit pas également l'explication justifiant la présence de plomb métallique obtenu pour toutes les concentrations et pas davantage celle qui montrerait pourquoi le dépôt métallique s'obtient plus facilement pour le zinc que le cadmium et pour le cobalt que le nickel. Il serait également difficile de montrer comment la variation de concentration entraîne la variation de poids de l'hydroxyde déposé.

c) Le dipole HO.H au voisinage de la cathode s'oriente, l'hydrogène se dégage et l'oxydrile s'unit au cathion. Cette hypothèse présente un caractère général qui permet l'interprétation immédiate de la formation d'hydroxyde et l'explication de l'influence de la dilution sur le poids d'hydroxyde déposé.

Mais avec cette hypothèse pour expliquer la formation du métal il faut attirer l'attention :

1) sur l'influence de l'hydroxyde dissous et de sa fonction basique ou amphotère d'où il résulte une dissociation plus ou moins complète ;

2) sur la possibilité d'action d'un hydrogène de fort pouvoir réducteur sur cet hydroxyde.

En effet il nous a semblé que le milieu cathodique est le siège d'un certain nombre de réactions, réversibles ou non, s'effectuant avec une vitesse propre. Les dépôts qui se manifestent sont la résultante de ce complexe réactionnel et ne correspondent que dans des domaines biens définis à un dépôt quantitatif de métal adhérent sur la cathode.

Donc l'étude des électrolyses en solutions étendues a permis :

1) de montrer que de l'hydroxyde se forme systématiquement;

2) d'expliquer le dépôt du métal à partir de cet hydroxyde et de montrer l'influence de la concentration du sel, de la densité de courant, de la fonction chimique de l'hydroxyde et de sa solubilité.

II. — Etude des hydroxydes précipités

Nous résumons les résultats auxquels nous a conduit l'analyse chimique utilisée concurremment avec l'analyse par pesée continue en fonction de la température :

1) l'oxyde d'argent ne se décompose que de 440° à 500° et non à partir de 160° ;

2) nous pouvons préciser que l'hydroxyde de nickel se déshydrate presque complètement de 250° à 350°, mais toute l'eau n'est éliminée qu'à 950°. Le sulfate basique se décompose par perte de SO_3 de 700° à 800° ;

3) la précipitation, par la soude, d'un sel de cobalt nous a conduit à deux séries de corps :

a) des sels basiques verts, en présence d'un excès de sel de cobalt, de formule SO_4CO, $3(HO)_2Co$, H_2O ;

b) des hydrates, rose, marron très clair, brun, en présence de solutions équimoléculaires ou d'excès de base, de formule $(HO)_2Co$.

Pour les deux formes la déshydratation s'effectue en deux temps, de 280° à 400° pour la première et de 160° à 400° pour la seconde. On obtient à 400° l'hydroxyde intermédiaire $3CoO$, H_2O, stable jusqu'à 900°, lequel se décompose ensuite de 900° à 950° pour donner CoO.

Le sulfate basique libère SO_3 de 750° à 850°.

4) Par précipitation par la soude en solution équimoléculaire nous avons mis en évidence l'hydrate de zinc répondant à la formule ZnO, $2H_2O$. Cet hydrate est stable jusqu'à 220°, perd une molécule d'eau de 220° à 370° pour donner ZnO, H_2O. Ce dernier hydrate se décompose de 770° à 920°, température à laquelle on obtient ZnO.

5) Nous avons vérifié que l'hydroxyde de cadmium de formule $(HO)_2Cd$ perd son eau d'hydratation de 180° à 370°. Mais que toute l'eau ne s'élimine complètement que de 900° à 1 025°.

L'hydroxyde de cadmium se carbonatant rapidement nous avons été conduit à voir quelle pouvait être l'influence du carbonate ce qui nous a fait constater entre autres que celui-ci se décompose par perte de CO_2 de 310° à 480°.

(Laboratoire de chimie de l'Ecole nationale Supérieure des Mines, Prof. Jolibois).

Le Gérant : G. Masson.

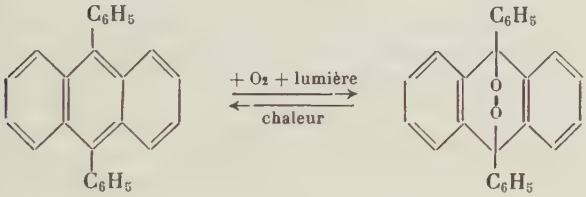
DÉPÔT LÉGAL : 1947, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 557, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS. BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 762. — 12-1947.

CONTRIBUTION
A LA SYNTHÈSE ET A L'ÉTUDE
DES MÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNES

Par A. ALLAIS

INTRODUCTION

Le but initial que je m'étais fixé, en entreprenant ce travail, était l'étude de la photooxydation des mésodiphénylanthracènes aminés. La structure mésodiarylanthracénique (1) possède, on le sait, la propriété étonnante et sans exemple, en chimie organique, de fixer sous l'action de la lumière l'oxygène atmosphérique en donnant un photooxyde (II) dissociable à chaud :



I II

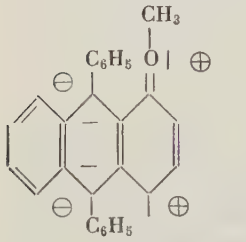
Ce phénomène, dont la découverte revient à Ch. Dufraisse et A. Etienne (1), a fait l'objet de nombreuses recherches. En dehors de Ch. Dufraisse et de ses élèves, d'autres chercheurs se sont penchés sur le problème, en vue de déterminer le mécanisme de la formation et de la décomposition du photooxyde. Il faut avouer que jusqu'à présent la question reste assez obscure, et que rien de définitif n'a vraiment été obtenu.

Cependant, depuis quelques années des résultats importants ont pu être enregistrés, particulièrement grâce à l'étude des diphénylanthracènes méthoxylés. On a pu constater en effet, que la présence de méthoxyles accroît quelquefois, d'une manière importante, la mobilité de l'oxygène de certains photooxydes (2).

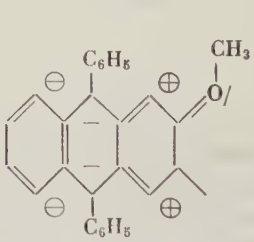
L'intérêt de ces observations doit être attribué pour une large

part, non seulement aux renseignements qu'elles ont apportés sur les corps étudiés, mais surtout au fait que la théorie de la mésomérie a permis d'en donner une explication satisfaisante (3) (4). Certes, cette théorie encore récente, ne peut être considérée comme définitive sous sa forme actuelle. Elle laisse encore bien des points obscurs, et souvent les résultats de l'expérience sont déconcertants si on les compare aux conclusions qu'elle faisait prévoir. Elle représente cependant un effort intéressant, pour comprendre et coordonner les phénomènes.

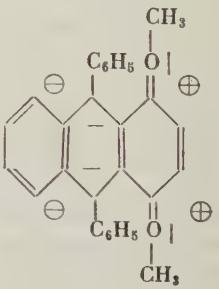
L'idée principale qui a guidé le présent travail est l'analogie entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène. Dans le cas des composés méthoxylés, les groupements apportent, dans la molécule anthracénique, des atomes d'oxygène aptes à participer par leurs doublets libres, à la mésomérie de la structure. Il en résulte un plus grand nombre de formules mésomères, d'où un accroissement de stabilité du diphénylanthracène, et par conséquent une plus grande tendance du photooxyde à la décomposition. De plus, on se trouve amené à considérer plus spécialement des formules mésomères telles que III, IV, V, VI, qui représentent des états électroniques impropres à retenir l'oxygène du photooxyde, et dont on peut envisager la stabilisation par mésomérie. Les diverses conclusions auxquelles on arrive par ces raisonnements, correspondent bien à ce que l'expérience avait révélé, en particulier en ce qui concerne les différences dues à la position des substituants.



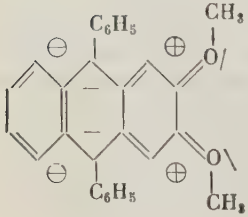
III



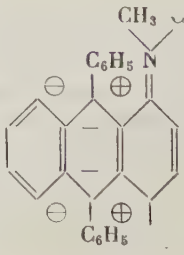
IV



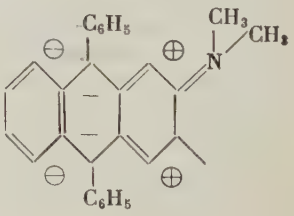
V



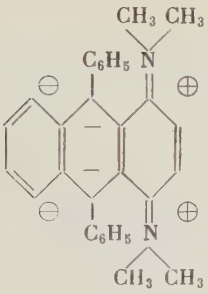
VI



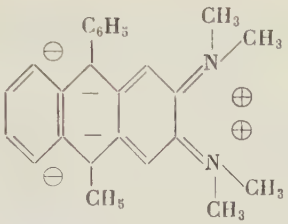
VII



VIII



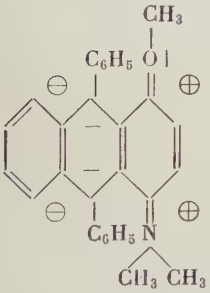
IX



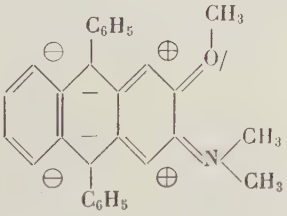
X

Il était d'un grand intérêt d'étudier de la même façon l'influence des fonctions aminées. En effet, il existe du point de vue mésomère une grande similitude entre l'atome d'oxygène et l'atome d'azote. Ces deux éléments peuvent jouer un rôle analogue, grâce à leurs paires électroniques libres, et l'on écrit, avec les produits diméthylaminés, des formules mésomères qui sont calquées rigoureusement sur celles des composés méthoxylés (VII, VIII, IX, X). De ce point de vue, l'atome d'azote possède même un doublet chimiquement plus actif que celui de l'oxygène, et dont la grande mobilité le rend particulièrement apte à participer à un phénomène de mésomérie.

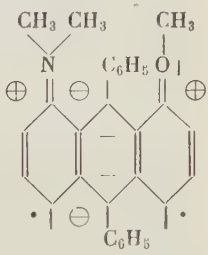
Pour ce qui est des composés à double perturbation, il est permis de pousser plus loin les choses, et de concevoir une comparaison directe des deux éléments, en envisageant les composés mixtes, méthoxylés et diméthylaminés, dans lesquels les influences peuvent être soit conjuguées (XI, XII) soit opposées (XIII) :



XI



XII



XIII

Enfin, outre son aptitude à la mésomérie, l'atome d'azote aminé peut former des composés d'addition, dans lesquels le doublet libre se trouve bloqué à l'état de liaison coordinative :

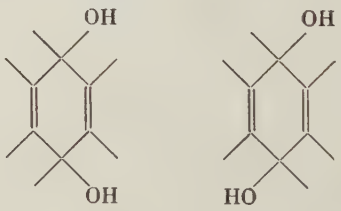
Cette propriété n'est pas utilisable pour le groupement méthoxyle, dont la tendance à la formation de dérivés oxonium stables est pratiquement nulle. Dans cet état, le groupement devrait être semblable à un simple méthyle, et son influence devrait être nettement modifiée.

Il y a donc là une possibilité pour la mise en évidence de l'effet de mésomérie. A la vérité, la nature des corps étudiés ne m'a pas encore permis d'en tirer largement parti, mais on va voir que le principe en a été établi avec certitude au cours de ce travail.

Initialement, quatre composés avaient été envisagés :
le diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène (VII),
le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène (VIII),
le tétraméthyldiamino-1,4 diphényl-9,10 anthracène (IX),
le méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 anthracène (XI).

Seule l'étude des deux premiers composés a pu être menée à son terme. Celle des deux autres a été arrêtée par des obstacles d'ordre chimique, très inattendus, qu'il n'a pas été possible de surmonter, et qui paraissent liés à la présence de l'azote. Il n'a pas été possible de cycliser l'ester benzoylbenzoïque qui devait conduire à la quinone tétraméthyldiaminée. Pour le composé méthoxylé et diméthylaminé, on a pu parvenir jusqu'au quinol, mais contrairement à ce qui se passe pour tous les produits similaires, la réduction en corps anthracénique n'a pu être réalisée. Une interprétation théorique de ce dernier fait a été recherchée.

On sait que les quinols présentent l'isomérie géométrique, et qu'ils peuvent exister sous les deux formes cis et trans :



Les deux formes ont pu être isolées pour le quinol diméthylaminé en 1, ainsi que pour le quinol méthoxylé et diméthylaminé. Dans chacun des cas, j'ai constaté que l'une des deux subissait une isomérisation avec passage à la seconde, par simple chauffage dans l'acide

acétique. Je crois avoir trouvé le mécanisme spécial qui rend la transformation exceptionnellement facile dans ce cas particulier.

Au cours des travaux de préparation du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène, j'ai observé sur le quinol correspondant, un phénomène d'halochromie très accentué. Celui-ci se rattache à l'halochromie des triphénylcarbinols aminés, avec formation d'un véritable sel de fuchsonimonium. C'est vraisemblablement le premier cas décrit dans la série anthracénique.

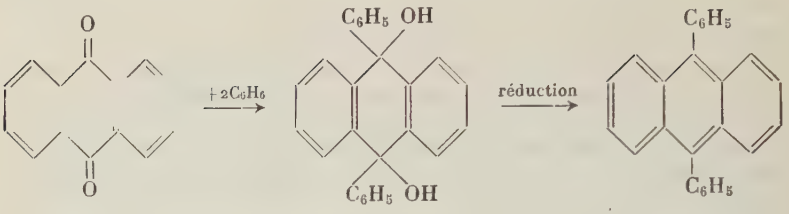
D'autre part, l'insolation du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène a mis en évidence une apparence de phototrophie curieuse. Dans certaines conditions, les solutions acétiques primitivement jaunes, prennent à la lumière une coloration rouge qui disparaît par repos à l'obscurité. Cette propriété se trouve certainement en relation avec l'halochromie signalée plus haut, et j'ai tenté d'en éclaircir le mécanisme par l'étude spectrographique.

L'insolation des diphénylanthracènes diméthylaminés en 1 et en 2 a montré un comportement très voisin de ces deux produits : dans chacun des cas il y a transformation rapide avec résinification. L'altération arrive à être totale, et je n'ai isolé aucun produit cristallisé qui corresponde à un photooxyde. La pyrolyse des résines a restitué une quantité d'oxygène extrêmement faible, pratiquement nulle. Les divers résultats ont été coordonnés par une interprétation théorique.

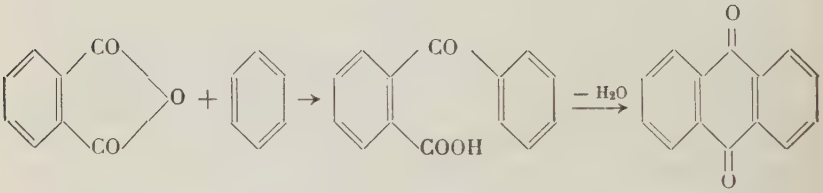
Traités par l'acide chlorhydrique, ces deux corps, qui sont jaunes, forment des chlorhydrates incolores, décoloration qui contraste singulièrement avec le phénomène d'halochromie signalé ci-dessus. L'explication est simple, elle ressort des considérations de mésomérie ; la chlorhydratation a pour effet de bloquer le doublet libre de l'azote, et, par la suppression de l'effet électromère du substituant, de ramener la structure à celle du diphénylanthracène simple. La transformation correspondante subie par les spectres confirme de manière éclatante le bien-fondé de ces vues.

L'iodométhylate se forme avec le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène, mais non avec son isomère en 1. Le composé obtenu s'altère comme l'amine tertiaire libre par insolation. Cependant, la pyrolyse des résines donne ici une quantité d'oxygène non négligeable (10 o/o). Ce fait présente un intérêt. Il montre en effet que dans une certaine mesure, les propriétés du produit se rapprochent de celles du diphénylanthracène simple, ce qui contribue à étayer les théories précédentes.

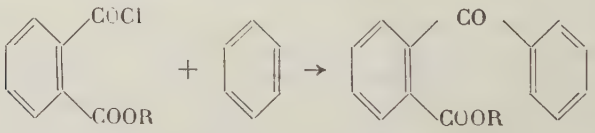
Pour obtenir les diphénylanthracènes aminés, j'ai eu recours à la méthode classique, qui consiste à phényler les anthraquinones et à réduire ensuite les quinols ainsi formés :



En fait, le problème principal s'est trouvé posé par la préparation des anthraquinones de départ. Pour certaines d'entre elles en effet, on avait envisagé la condensation de l'anhydride phtalique sur un composé aromatique, avec passage à l'acide orthobenzoylbenzoïque. La cyclisation de ce dernier devait conduire ensuite au composé cherché.



La condensation phtalique, réalisée pour la première fois, avec l'acide simple, par Friedel et Crafts (5), a été reprise sur divers composés. J'ai constaté qu'elle était encore loin d'être satisfaisante, et qu'elle présentait de graves inconvénients. A la suite de mes recherches dans ce domaine, j'ai pu établir une variante avantageuse, consistant à condenser sur le produit aromatique, non pas l'anhydride phtalique, mais un chlorure-ester phtalique, ce qui conduit directement à un ester benzoylbenzoïque (6).



Enfin, pour établir quelques constitutions encore douteuses, ainsi que pour confirmer certains résultats qui venaient en contestation de données antérieures, j'ai enregistré les spectres d'absorption de plusieurs produits. Leur présentation fera l'objet du dernier chapitre.

Dans l'exposé qui va suivre on verra d'abord les deux séries qui n'ont pu être complétées, puis celles dont tous les termes ont été obtenus.

Chapitre premier. — Etude effectuée en vue d'obtenir le composé tétraméthyldiaminé.

Chapitre II. — Etude relative à la préparation du composé méthoxylé et diméthylaminé.

Chapitre III. — Synthèse et étude du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène.

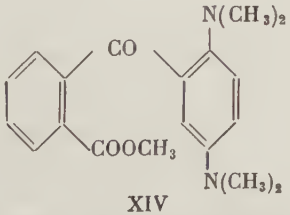
Chapitre IV. — Synthèse et étude du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène.

Chapitre V. — Etude spectrographique.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE EFFECTUÉE EN VUE D'OBTENIR LE TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-1,4 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE

Pour atteindre ce composé, on disposait de l'ester méthylique de l'acide tétraméthyldiamino-2',5' benzoyl-2 benzoïque, produit obtenu à partir du chlorure-ester méthylique de l'acide phtalique, et de la tétraméthyl-*p* phénylènediamine (1) :



XIV

La cyclisation de ce composé devait conduire à la tétraméthyldiamino-1,4 anthraquinone.

D'après la littérature, ce produit n'a jamais été décrit, bien qu'on trouve en 1928 un brevet de la British Dyestuffs Corp. (7), traitant de

(1) En cours d'impression.

sa déméthylation par l'acide sulfurique, sans fournir aucune indication ni sur sa préparation ni sur ses constantes.

Pour l'obtenir, on a tenté la cyclisation par les deux procédés courants, sans succès :

1° Par chauffage avec le chlorure de benzoyle en présence d'une trace d'acide sulfurique, selon Waldmann (8), on n'a pu recueillir que de petites quantités de résines brun jaune incristallisables.

2° Le traitement par l'acide sulfurique concentré à 100° a conduit à des produits entièrement solubles dans l'eau, avec une coloration jaune. Ceci pouvait tenir à une simple hydrolyse de la fonction ester, car l'acide correspondant est très soluble dans l'eau (voir ci-dessous). Il est cependant très vraisemblable qu'une sulfonation avait également dû intervenir. Dans les deux cas, la faible coloration des produits obtenus indiquait nettement que la cyclisation n'avait pas eu lieu. En effet, les diméthylamino-1 et 2 anthraquinones sont à l'état libre des composés rouges, et la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone est violette. La tétraméthyldiamino-1,4 anthraquinone devrait donc être un produit foncé, dont la moindre trace se serait révélée immédiatement.

Pour tenter de forcer la fermeture du cycle, en acceptant les sulfonations probables, on a soumis l'ester benzoylbenzoïque à un traitement plus brutal, avec l'acide sulfurique à 190°, durant 20 minutes. Celui-ci n'a donné, comme les précédents, que des corps entièrement solubles dans l'eau, avec une coloration jaune brun relativement claire, ce qui démontrait encore l'absence de produit cyclisé.

Ainsi, l'anthraquinone n'a pu être obtenue par ce procédé, et la quantité limitée de matière première dont on disposait, a empêché de tenter d'autres essais dans cette voie. Il est possible que les difficultés soient dues à une résistance propre de ce composé. Pourtant, dans le cas du traitement à l'acide sulfurique, l'absence évidente de produits anthraquinoniques après l'application de conditions violentes, permet de se demander si la réaction ne commencerait pas toujours par une attaque de la position 6', avec formation d'un acide benzoylbenzoïque sulfoné, désormais impossible à cycliser.

On a également entrepris la saponification par la potasse méthylique, afin de passer à l'acide libre. Cette opération apparemment simple s'est cependant montrée délicate à l'expérience. La saponification proprement dite semble s'effectuer aisément, mais la séparation de l'acide est difficile et les propriétés de celui-ci ont empêché de le purifier. Du fait de la présence des fonctions acide et amines, il se trouve soluble en milieu aqueux alcalin ou acide. Pour les *p*H intermédiaires, les fonctions se salifient probablement entre elles, et le composé ne précipite pas. Le relargage au ClNa, combiné avec le lavage à l'éther, ne donne aucun résultat, le produit restant toujours dans la liqueur aqueuse. Ceci complique la séparation des sels minéraux, et

rend nécessaire d'amener complètement à sec pour procéder aux extractions.

Après avoir essayé diverses méthodes, on a adopté la suivante comme la plus commode.

On chauffe l'ester méthylique de l'acide tétraméthyldiamino-2',5' benzoyl-2 benzoïque, pendant 1/2 heure, au reflux, avec de la potasse méthylique à 10 o/o. On obtient ainsi une solution rougeâtre. Si, après avoir dilué par l'eau, on fait bouillir pour chasser l'alcool méthylique, la solution aqueuse ne dépose rien. Ceci indique bien une saponification complète, car l'ester précipite immédiatement en solution alcaline. Pour isoler le composé, la liqueur réactionnelle est acidifiée par SO_4H_2, puis on revient en milieu légèrement alcalin par l'ammoniaque. La solution est ensuite amenée à sec, sous vide, à 50°-60°, ce qui permet d'éliminer l'ammoniaque et au besoin de décomposer le sel d'ammonium de l'acide attendu, au cas où celui-ci se formerait. Il reste un produit constitué par l'acide organique libre, accompagné de sulfates de potassium et d'ammonium. Les produits minéraux sont aisément séparés en procédant à une extraction par l'alcool absolu. La concentration, puis l'évaporation complète de la solution alcoolique, laissent une huile brun jaune, qui après quelques jours finit par cristalliser, en faisant apparaître des faisceaux d'aiguilles incolores imprégnés d'un peu de résine. Ces cristaux sont insolubles dans le CS_2, très solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle ainsi que dans l'eau. Ils représentent certainement le composé attendu, dans un état assez impur.

Il n'a pas été possible de procéder à une purification, car le produit ne cristallise dans aucun des solvants cités. Dans tous les cas, il faut évaporer complètement la solution pour qu'il se dépose. On obtient alors une résine qui ne se concrète qu'au bout de plusieurs jours. Là encore, on aurait peut-être abouti à un résultat, en effectuant des cristallisations lentes sur des quantités importantes, mais le manque de matière première ne l'a pas permis. Le produit sec, impur, concrété après plusieurs semaines, fond instantanément vers 110° ($\pm$ 3°).

Enfin, il est bon de signaler qu'on a essayé d'isoler l'acide aminé, sous forme de chlorhydrate, en rendant la solution réactionnelle franchement chlorhydrique, en amenant à sec et en extrayant le sel à l'alcool absolu. L'addition d'éther à la solution alcoolique a bien fait apparaître des paquets d'aiguilles incolores, représentant certainement le chlorhydrate, mais celui-ci, assez impur, n'a pu être ni séparé, ni purifié.

CHAPITRE II

ÉTUDE EFFECTUÉE EN VUE DE PRÉPARER LE MÉTHOXY-1 DIMÉTHYLAMINO-4 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE

La préparation a été entreprise à partir de l'ester méthylique de l'acide méthoxy-2′ diméthylamino-5′ benzoyl-2 benzoïque, huile jaune rougeâtre obtenue à partir de chlorure-ester phtalique et de diméthyl-*p* anisidine (1).

Dans une étude préalable, on a cherché à obtenir l'acide orthobenzoylbenzoïque correspondant à cet ester; mais les tentatives effectuées dans ce sens sont demeurées vaines. Le traitement de l'ester méthylique, par la potasse alcoolique ou par l'acide chlorhydrique dilué, provoque la décomposition du produit. La condensation par Friedel-Crafts de l'anhydride phtalique sur la diméthyl-*p* anisidine a bien permis de déceler le composé attendu, mais non de l'isoler.

L'action de l'acide sulfurique concentré, sur l'ester méthylique de l'acide méthoxy-2′ diméthylamino-5′ benzoyl-2 benzoïque, a conduit sans difficulté à la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone. En outre, on a observé que l'emploi de conditions différentes donnait, au lieu de ce dernier produit, l'hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone, provenant de sa déméthylation.

Le méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène, a été obtenu par phénylation de l'anthraquinone correspondante. Les deux isomères cis-trans de ce composé ont pu être séparés et l'on a établi que l'un d'eux subit une isomérisation totale, par simple chauffage dans l'acide acétique.

Il a été impossible toutefois de réduire le quinol précédent en diphénylanthracène. La recherche des causes de cette anomalie a donné lieu à quelques essais de théorie et à un certain nombre d'expériences. On en trouvera le détail dans ce qui va suivre.

L'état physique de l'ester orthobenzoylbenzoïque n'ayant pas permis l'analyse d'un produit pur, ni par conséquent l'identification certaine, on a cherché à préparer l'acide correspondant dans l'espoir d'arriver à un composé cristallisé et purifiable.

---

(1) La préparation de ce composé sera décrite ultérieurement.

En outre, la suite de réactions :

ester benzoylbenzoïque → anthraquinone
→ diphényldihydroxydihydroanthracène → diphénylanthracène

ayant conduit dans la suite à un quinol non réductible, il était intéressant de vérifier qu'en effectuant la cyclisation sur l'acide, on arrivait bien aux mêmes résultats.

1° On a tenté d'obtenir cet acide par saponification de l'ester méthylique avec la potasse alcoolique, mais on s'est heurté à une impossibilité absolue : après traitement de l'huile par la potasse méthylique, soit une demi-heure au reflux, soit 36 heures à froid, on retrouve uniquement de l'acide phtalique et de la diméthyl-*p* anisidine. Il apparaît ainsi que le produit subit, sous l'action des alcalis, une scission très facile. Cette constatation est d'autant plus curieuse qu'elle n'a jamais été observée pour les autres esters *o*-benzoylbenzoïques, dont on a été amené à effectuer la saponification (par exemple, l'ester méthylique de l'acide diméthylamino-4′ benzoyl-2 benzoïque, peut-être simultanément saponifié et réduit, en acide benzyl-benzoïque correspondant, par chauffage durant 36 heures avec la soude et le zinc, sans manifester de tendance à une telle décomposition).

Ces faits, joints à un certain nombre d'autres observations, ont amené quelques doutes sur la constitution de cet ester. En particulier, la facilité de sa décomposition, pouvait faire penser à une simple combinaison moléculaire, d'anhydride phtalique et de diméthyl-*p* anisidine par exemple. Quelques essais ont montré qu'il n'en était rien : en mélangeant à la diméthyl-*p* anisidine de l'anhydride phtalique, aussi bien qu'en chauffant le mélange avec de l'acide sulfurique concentré (170°-180°, 20 minutes), on ne retrouve que les produits séparés, sans trace de composé huileux.

2° Le milieu alcalin ne permettant pas la saponification, on a tenté l'hydrolyse en milieu chlorhydrique dilué. Dans ces conditions, le produit s'est montré beaucoup plus résistant, et après chauffage au reflux durant 9 heures, on a retrouvé l'huile de départ en apparence inaltérée. En adoptant des conditions plus violentes (155° durant 8 heures, en tube scellé), on a pu isoler et identifier, à côté d'un peu d'huile inaltérée, de la diméthyl-*p* anisidine et de l'acide phtalique. Ceci ôtait le dernier espoir de passer directement de la fonction ester à la fonction acide.

3° On a enfin tenté d'obtenir ce produit par la condensation phtalique ordinaire, à partir d'anhydride phtalique et de diméthyl-*p* anisidine. Plusieurs essais ont été effectués à froid et à chaud (reflux du CS_2), en procédant de manière analogue à la condensation avec le chlorure-ester phtalique. On a également appliqué la méthode décrite par Haller et Guyot (9), pour la condensation avec la dimé-

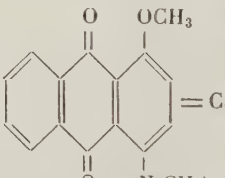
thylaniline. Cependant, il n'a pas été permis d'isoler l'acide libre, et ceci principalement à cause des difficultés de séparation des acides aminés, qui ont déjà été signalées plusieurs fois.

Il semble bien d'ailleurs qu'il ne se forme qu'une quantité relativement faible de produit, ce qu'indique en particulier la proportion importante de diméthyl-*p* anisidine récupérée.

On a cependant observé un fait intéressant. — En effectuant la condensation avec 2 g. de diméthyl-*p* anisidine, 2 g. d'anhydride phtalique et 5 cm^3 de CS_2, et en ajoutant progressivement 4 g. de Cl_3Al sublimé, il s'est formé une pâte brun rouge qu'on a simplement décomposée par la glace après 3 heures d'agitation. On a ainsi obtenu sur les parois du ballon, un peu de produit pâteux gris brun, non dissous. Celui-ci a été recueilli et chauffé sous cette forme, à 170°-180° durant 15 minutes, avec SO_4H_2 concentré. Le traitement du produit de réaction a donné des cristaux violets, fondant à 141°-142°, tout à fait semblables à ceux qu'on obtient en cyclisant dans les mêmes conditions l'ester benzoylbenzoïque huileux. L'épreuve du mélange a d'ailleurs permis de les identifier rigoureusement avec ces derniers qui, ainsi qu'on le verra, représentent l'hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone provenant de la déméthylation de la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone.

Il est donc à peu près certain que la masse pâteuse obtenue contenait l'acide benzoylbenzoïque cherché (1), bien qu'on n'ait pu réussir à la faire cristalliser en la reprenant par divers solvants. Dans tous les cas, les faits précédents contribuent à lever les doutes qu'on pourrait avoir sur la constitution de l'ester méthylique correspondant.

Méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone.



$= C_{17}H_{15}O_3N$

XV

Pour amorcer la synthèse du méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 anthracène, l'ester méthylique de l'acide méthoxy-2′ diméthylamino-5′ benzoyl-2 benzoïque a été soumis à la cyclisation, par

(1) On a vu que le chauffage dans SO_4H_2 d'un simple mélange d'anhydride phtalique et de diméthyl-*p* anisidine, ne donne rien de semblable, dans les mêmes conditions.

chauffage avec l'acide sulfurique concentré. On a pu observer que ce traitement donnait suivant les conditions :

a) à température relativement basse (50°) : la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone cherchée ;

b) à température plus élevée (170°-180°) un produit cyclisé différent, provenant de la déméthylation du premier, et qui représente probablement l'hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone.

Le fait dominant est la facilité de cyclisation de l'ester benzoylbenzoïque. On a été amené à étudier cette réaction dans différentes conditions de température, et on a pu observer qu'elle s'effectuait déjà complètement à 15°, si on la laissait se poursuivre assez longtemps (40 heures). En général, elle a été réalisée à 50°, ce qui permet de réduire sa durée à 3 heures, et évite malgré tout la déméthylation observée à température plus élevée.

Le produit normal obtenu à 50° est un peu soluble dans l'eau. Les solutions dans l'eau pure, ou dans une liqueur alcaline ont une teinte violette. Par contre, le composé formé à 170° donne dans la soude ou dans l'eau une coloration bleue différente, ce qui permet d'en reconnaître aisément la présence. Par exemple, on a pu observer que la cyclisation par chauffage de 2 heures à 75°, ou 1 heure à 90°-95°, donnait des traces perceptibles de ce second produit. En effet, la solution alcaline, obtenue en précipitant la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone était bleue, si les lavages à l'eau étaient bien violets. Au contraire, avec 3 heures à 50°, la liqueur alcaline est normalement violette, ainsi que les différents lavages à l'eau.

Mode opératoire. — 3 g. d'ester benzoylbenzoïque (obtenu à partir de phtalate acide de méthyle avec un rendement de 85 o/o) sont dissous dans 20 g. de SO_4H_2 66° B. On chauffe durant 3 heures au bain d'huile, à 50°. La liqueur légèrement brune est versée sur glace et la solution diluée rendue alcaline par la soude. Il apparaît immédiatement un précipité violet, qui est séparé, par filtration, de la liqueur alcaline également violette. Généralement, ce produit est accompagné d'une quantité variable de sulfate de soude, qui cristallise et qu'on élimine par quelques lavages à l'eau. Les eaux de lavage sont violettes mais ceci ne doit correspondre qu'à une faible perte étant donné le grand pouvoir de coloration. Le produit brut est finalement séché sous vide. Rendement : 80 o/o.

Ce composé possède deux points de fusion nets, lorsqu'il a été cristallisé dans un solvant. En triturant le produit fondu une première fois sur un bloc Maquenne, on le fait cristalliser facilement et il refond quelques degrés plus haut.

Purification. — A l'état brut, la pureté est déjà suffisante, mais on peut l'augmenter par cristallisation dans le benzène (1 g. dans

16 cm³). On recueille ainsi un beau produit rouge grenat foncé : $F_1 = 131°\text{-}132°$, $F_2 = 134°\text{-}135°$. Rendement en produit purifié : 70 o/o.

Une nouvelle cristallisation ne change plus les points de fusion. Néanmoins, pour être certain d'avoir un corps rigoureusement pur, on l'a sublimé sous le vide de la trompe à mercure, en chauffant au bain d'huile, dans un tube de cristal, avec un piège à neige carbonique. La sublimation s'effectue pratiquement sans décomposition, ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants :

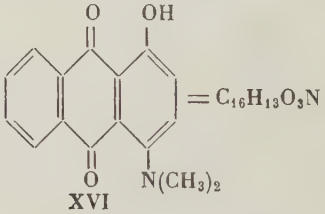
Une opération sur 0,153 g. de produit cristallisé dans le benzène, a fourni 0,151 g. sublimé. Il n'est demeuré qu'un léger résidu noir de 0,001 g. et le piège à neige carbonique ne contenait que 0,001 g. de benzène mal éliminé.

La sublimation commence à se manifester vers 115° (bain d'huile), mais à cette température, le phénomène reste lent, aussi a-t-on élevé progressivement jusqu'à 170°-180°, région où la vitesse est notablement accélérée. Le produit sublimé est très pur et n'accuse que le deuxième point de fusion : F = 137°-138°. En le reprenant dans le benzène, et en évaporant la solution, on recueille des aiguilles rouge violacé, dont on peut déterminer les deux points de fusion : $F_1 = 133°\text{-}134°$, $F_2 = 136°\text{-}137°$.

Pour l'identification, le composé a été soumis à l'analyse. Théorie : N = 4,97 o/o ; trouvé : N = 5,04 o/o.

Enfin, on a procédé à l'enregistrement du spectre d'absorption, dont le résultat est présenté dans le chapitre V.

Hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone.



$= C_{16}H_{13}O_3N$

XVI

Ainsi qu'il a été signalé, l'emploi de températures plus élevées au cours de la cyclisation de l'ester benzoylbenzoïque amène la formation d'un produit différent, provenant de la déméthylation du composé normal.

Si l'on chauffe 0,1 g. d'ester benzoylbenzoïque durant 15 minutes

à 170°-180°, avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient, par un traitement identique au précédent, 0,065 à 0,070 g. d'un produit bleu violet foncé, fondant nettement à 143°-144°. Le mélange avec la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone accuse une dépression de 25°, et une préparation microscopique sur verre de montre fait apparaître de belles aiguilles violettes qui semblent bien appartenir à un corps unique. Celui-ci est purifié par cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne (0,1 g. dans 2 cm³ de benzène + 1 cm³ de ligroïne 70-80). On recueille ainsi un produit pur, fondant à 144°-145°. En réalité, cette constante est double : en triturant rapidement le composé fondu sur le bloc Maquenne, il cristallise et on peut prendre un deuxième point : $F_2 = 146°$-147°. Toutefois, il faut pour l'observer faire recristalliser et séparer rapidement. En effet, si après la première fusion, on laisse le liquide sur le bloc, il se déclenche au bout d'une dizaine de secondes un bouillonnement soudain, suivi d'une brusque solidification. Le corps obtenu après cette décomposition ne fond pas encore à 200°, et on a pu vérifier que le dégagement gazeux dont s'accompagne sa formation a une odeur d'ammoniac et bleuit le tournesol.

Cette propriété explique l'échec des essais de sublimation qui ont été tentés : en chauffant le produit dans un tube, sous le vide de la trompe à mercure, on observe à partir de 80° une légère auréole violette. Cependant, très vite, celle-ci ne s'augmente plus, même en poussant le chauffage à 130° pendant 1 heure, puis en élevant jusqu'à 190°. Finalement, la faible couche déposée sur la paroi ne représente pratiquement rien et tout le produit, décomposé, reste à l'état de résidu au fond du tube. Ce résidu commence à s'effondrer sur le bloc vers 300°.

L'analyse a permis de faire la discrimination entre les divers degrés de déméthylation possibles et de montrer qu'on avait affaire à un composé monodéméthylé :

Théorie :

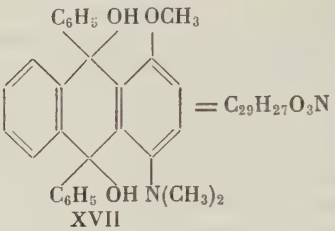
$C_{17}H_{15}O_3N$ (méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone)	N = 4,97 o/o
$C_{16}H_{13}O_3N$ (perte de 1 méthyle)	N = 5,24 o/o
$C_{15}H_{11}O_3N$ (perte de 2 méthyles)	N = 5,53 o/o
$C_{14}H_9O_3N$ (pertes de 3 méthyles)	N = 5,85 o/o

Trouvé : N = 5,19 o/o.

Par ailleurs, la déméthylation du méthoxyle étant de beaucoup la plus probable, il se trouve établi de façon à peu près certaine que le produit est l'hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone.

Le spectre d'absorption est bien anthraquinonique et très voisin de celui de la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone (chap. V).

Méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène.



XVII

Ce composé a été préparé par action du phényl-lithium en solution dans l'éther, sur la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone. On a constaté que le produit obtenu était un mélange des deux isomères cis et trans. L'un se trouve en proportion dominante, et il a pu être isolé par simple cristallisation. L'autre, dont la solubilité doit être assez différente, a été séparé pour une petite fraction, par cristallisation lente du mélange, et triage des cristaux à la main.

Toutefois, il s'est trouvé un procédé beaucoup plus commode pour le préparer, car il s'obtient sans difficulté, en isomérisant le premier par chauffage dans l'acide acétique. La transformation complète évite ainsi tout problème de séparation.

La préparation du quinol s'effectue de la manière suivante : Le réactif est préparé par la méthode ordinaire (10) à partir de 0,5 g. de lithium, 6 g. de bromobenzène, 50 à 60 cm³ d'éther anhydre, dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique. On sépare les fragments de lithum non dissous et, tout en agitant, on introduit par la tubulure libre 1,5 g. de méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone ; le réactif devient jaune, et l'anthraquinone violette se dissout assez rapidement en 5 à 10 minutes. On achève en portant simplement à l'ébullition de l'éther, puis le contenu du ballon est décomposé par l'eau glacée. La couche éthérée est distillée au bain-marie. On entraîne à la vapeur, pour séparer le diphényle et le bromobenzène, et l'on obtient des fragments solides rouge foncé, qui sont repris par le benzène. La concentration, puis l'évaporation complète dans une capsule, de la solution benzénique, donne des cristaux de quinol imprégnés de résine, dont la majeure partie est séparée en lavant à l'éther. On recueille finalement un corps blanc légèrement rose.

Purification. — Le produit est cristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne (1 g. dans 10 cm³ de benzène + 5 cm³ de

ligroïne). Le cristallisat est essoré sur un entonnoir-filtre en verre fritté, et lavé avec quelques gouttes d'éther, ce qui permet d'éliminer les dernières traces roses qui subsistaient. On obtient ainsi un composé pur, avec un rendement de 70 o/o.

La purification précédente donne par exemple : sur 1,865 g. de produit brut, 3 jets purs, mais dont les points de fusion sont différents, car ce sont, pour certains, des mélanges de deux isomères : 1er jet : $p = 1{,}280$ g. F = 211°-212° ; 2e jet : $p = 0{,}300$ g. F = 87°-88° ; 3e jet : $p = 0{,}045$ g. F = 84°-85°. Ainsi qu'on a pu le constater par la suite, le premier jet correspond à l'un des isomères pur. Les deux autres sont des mélanges.

Séparation des deux isomères. — En évaporant lentement dans un tube, la liqueur-mère d'un premier jet, il se dépose des cristaux de deux espèces : des losanges dont la proportion domine, accompagnés d'une petite quantité de fines aiguilles.

1° Une préparation microscopique du premier jet, fondant à 211°-212°, montre que l'on se trouve en présence de l'isomère en losanges pur, qui s'est trouvé séparé sans difficulté par la cristallisation. Ce produit a été recristallisé dans le mélange benzène-ligroïne et le point de fusion est demeuré inchangé : F = 211°-212°.

Analyse. — Tr. o/o : C, 80,25 ; H, 6,53 ; N, 3,30 au lieu de respectivement, 79,60 ; 6,22 ; 3,20.

2° En ce qui concerne l'isomère en aiguilles, la séparation mécanique a permis de l'avoir dans un état assez propre. Il possédait alors deux points de fusion, dont le premier n'était pas très précis. Le second était net et se situait à 240°-241°. Ce deuxième isomère a pu être préparé facilement, en isomérisant le premier, par chauffage dans l'acide acétique.

Isomérisation du produit en losanges. — En chauffant le produit en losanges pur, dans l'acide acétique il se trouve isomérisé et l'on recueille le corps en aiguilles. La transformation peut être totale, mais elle n'est pas instantanée : en amenant juste à l'ébullition la solution acétique de l'isomère en losanges, puis en refroidissant aussitôt, on constate qu'il n'y a encore aucun changement visible. En général, la transformation est complète après 15 minutes de reflux.

Mode opératoire. — Les cristaux en losanges sont dissous dans l'acide acétique. La solution incolore est chauffée au reflux durant 15 minutes au bain d'huile. L'évaporation sur un verre de montre laisse une huile jaune, qui s'amorce immédiatement en ajoutant un peu d'éther ou d'alcool. Il apparaît uniquement des cristaux incolores

en aiguilles, qui restent imprégnés d'une faible quantité d'huile, ce qui indique malgré tout une certaine altération. Le composé pur, obtenu par cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne (1 g. dans 30 cm^3 de benzène + 20 cm^3 de ligroïne 90-100), accuse deux points de fusion : $F_1 = 226°\text{-}227°$; $F_2 = 243°\text{-}244°$.

Le mélange avec le produit séparé après évaporation en tube ($F_2 = 240°\text{-}241°$) donne $F_2 = 241°\text{-}242°$, ce qui confirme l'identité des deux corps. Le deuxième composé pur a été également analysé :

Théorie o/o : C, 79,60 ; H, 6,22 ; N, 3,20. Trouvé o/o : C, 80,03 ; H, 6,43 ; N, 3,31.

Ces résultats montrent bien que l'on se trouve en présence de deux isomères. On a pu, d'autre part, vérifier que leurs constitutions étaient effectivement très voisines (*cis*, *trans*) en procédant à l'enregistrement de leurs spectres d'absorptions (voir chap. V).

En outre, les anomalies constatées ultérieurement avec ce quinol qui refuse de se réduire, ont conduit à vérifier que l'action du bromure de phényl-magnésium sur la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone, conduisait bien au même composé. Comme il fallait s'y attendre, le magnésien est beaucoup moins réactif que le lithien et, en particulier, on n'a eu aucun succès en effectuant la réaction dans l'éther. Au contraire, l'opération menée durant 45 minutes dans le toluène au reflux a permis de faire réagir la totalité de la quinone et a fourni également les composés isomères donnés par le phényl-lithium.

Essais d'obtention du méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 anthracène

Pour atteindre ce composé, il ne restait plus qu'à procéder à la réduction du quinol précédemment obtenu. Pourtant, toutes les tentatives sont demeurées sans résultat. Il y a là un fait anormal, car d'ordinaire la transformation s'effectue avec facilité.

On a essayé la méthode la plus couramment utilisée, la réduction par l'iodure de potassium et l'acide acétique, en présence d'hypophosphite de sodium.

En chauffant le mélange des deux isomères du quinol dans l'acide acétique au reflux, et en ajoutant de l'iodure de potassium et de l'hypophosphite de sodium, la solution acétique dépose rapidement, en 10 minutes, des cristaux prismatiques incolores. Ceux-ci sont essorés et débarrassés des traces minérales, par un lavage à l'acide acétique, et par de nombreux lavages à l'eau dans laquelle ils sont peu solubles.

Après dessiccation sous vide, on obtient un corps blanc dont l'examen au microscope montre des cristaux d'aspect pur *(produit A)*.

Sur le bloc Maquenne, ce produit s'altère au bout d'un temps plus ou moins long, à partir de 200° environ, en donnant une gouttelette noirâtre. Le phénomène devient instantané vers 270° et il se manifeste en même temps un bouillonnement visible.

Ce composé est très peu soluble dans le benzène, l'éther, l'acétone, l'acétate d'éthyle. Il est au contraire très soluble dans la pyridine.

Etant donnés ses caractères, on a reconnu rapidement qu'il devait représenter un sel du quinol de départ. En effet, il se trouve décomposé, en agitant vigoureusement, avec un mélange benzène-éther et une solution de NaOH à 10 o/o. Il faut d'ailleurs agiter assez longtemps, car le produit ne paraît pas toujours se mouiller facilement, et 10 minutes sont souvent nécessaires pour amener sa dissolution complète. En évaporant la couche organique, on recueille uniquement l'isomère en aiguilles du quinol de départ, ce qui montre qu'il y a simplement eu isomérisation.

On a songé à attribuer l'échec précédent à la formation du sel peu soluble qui semblait de nature à empêcher la réduction. C'est pourquoi on a utilisé comme solvant un mélange d'acide acétique, d'alcool et de chloroforme, qui permet de maintenir constamment tous les produits en solution. On n'a pas eu plus de succès par cette méthode et après 3 heures de chauffage au reflux avec l'iodure de potassium et l'hypophosphite, on n'a retrouvé que le quinol de départ isomérisé, à côté de quelques résines provenant de son altération.

En ce qui concerne la nature du sel peu soluble A, ce ne pouvait être un acétate, puisque les solutions du quinol dans l'acide acétique restituent celui-ci à l'état libre, par évaporation complète. En fait, il était vraisemblable qu'il s'agissait d'un iodhydrate, ayant son origine dans l'iodure de potassium mis en œuvre. Cette hypothèse a été confirmée par différentes observations :

Ce sel peu soluble A peut être obtenu en ajoutant de l'iodure de potassium seul, à une solution bouillante de quinol dans l'acide acétique. L'hypophosphite ne joue donc aucun rôle dans sa formation.

Après dissolution dans l'alcool, il a été soumis à l'acidimétrie par la soude :

Théorie : équivalents acides : acétate du quinol : 497 ; iodhydrate du quinol : 565. Trouvé : 573.

Bien que ce résultat ne soit pas extrêmement exact, il montre cependant qu'il ne peut s'agir que de l'iodhydrate.

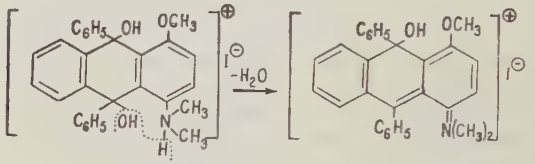
Après avoir séparé le produit A à l'état pur, on l'a également agité avec un peu de soude et de CS_2. Par addition d'une goutte d'une solution de $FeCl_3$, on a vérifié qu'il apparaissait, dans la cou-

che sulfocarbonique, la coloration violette caractéristique de l'iode.

Enfin, on a traité une solution éthérée du quinol *en losanges*, par un courant d'acide iodhydrique sec. Le précipité blanc d'iodhydrate a été chauffé durant 15 minutes au reflux, dans une quantité suffisante d'acide acétique, étant donnée la solubilité peu élevée du produit.

Par refroidissement de la solution acétique on a recueilli les cristaux du produit A, dont la décomposition a donné comme d'habitude le quinol libre isomérisé.

En cherchant une explication possible aux résultats précédents, on s'est demandé si cet iodhydrate avait réellement une structure normale (XVIII) et s'il ne représentait pas plutôt un produit de déshydratation : (XIX).



XVIII XIX

Cette hypothèse était séduisante car la formation d'un tel composé semblait devoir expliquer :

a) l'isomérisation facile de l'un des deux quinols sous l'action des acides. En effet, la réhydratation du sel déshydraté pouvait redonner l'un ou l'autre des deux isomères, l'isomère le plus stable étant favorisé.

b) la protection contre la réduction. La perte d'une des fonctions OH pouvait suffire à stabiliser l'autre, puisque les deux sont solidaires, et que l'une ne peut partir sans l'autre.

Cependant, certaines considérations théoriques et expérimentales ont obligé à reconnaître que le produit A devait plutôt posséder la structure normale, c'est-à-dire non déshydratée.

Du point de vue théorique, la forme déshydratée (XIX) était assez improbable. En effet, elle aurait représenté un véritable sel de fuchsonimonium ortho. Or les sels de fuchsonimonium ordinaires, c'est-à-dire ceux de la série du triphénylcarbinol, ne semblent pas avoir jamais été décrits en position ortho. En particulier le chlorhydrate de l'orthodiméthylaminotriphénylcarbinol est donné comme un produit incolore, à forme normale non déshydratée. Il y a là un empêchement, dont la cause doit sans doute être recherchée dans des raisons d'ordre spatial, mais qui de toute manière rend peu probable la structure (XIX).

D'autre part les sels de fuchsonimonium para ont pu être obtenus dans la série des diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracènes, avec le quinol simplement diméthylaminé en 2. Ce sont, comme il est normal, des produits fortement colorés en rouge. En admettant même que le sel ortho (XIX) puisse se former, il serait donc vraisemblablement coloré, ce qui n'est pas le cas du produit A dont les cristaux et les solutions sont incolores.

Ainsi, il ne semble pas que la constitution (XIX) puisse être attribuée au produit A. La théorie ébauchée reste cependant valable. En effet, on peut toujours supposer la formation intermédiaire de cette structure, au cours de la réaction, ce qui permettrait d'expliquer d'une manière satisfaisante le phénomène de l'isomérisation.

Par ailleurs, il est bon de signaler dès à présent qu'on a pu observer, avec le quinol simplement diméthylaminé en 1, une isomérisation du même genre, et qui peut s'expliquer d'une manière identique.

En ce qui concerne la résistance à la réduction, la formation de la structure (XIX) ne semble pas pouvoir être invoquée car elle n'est valable qu'en milieu acide. Or, on a essayé de réaliser la transformation par d'autres voies. En dehors du zinc et de l'acide chlorhydrique, on a employé le zinc et la soude, sur le quinol à l'état libre et non plus sous forme de sel. Les résultats n'ont pas été plus heureux et les divers procédés utilisés sont demeurés infructueux. On a eu recours également à la distillation sur zinc. Plusieurs essais effectués dans différentes conditions n'ont donné que des résines plus ou moins brunes, formées avec un dégagement très net de méthylamines. Ces résines ont refusé de cristalliser. Elles correspondaient à une destruction avancée du produit et il a fallu abandonner tout espoir d'atteindre le diphénylanthracène cherché par ce procédé.

Ainsi, l'impossibilité de réduction du quinol ne dépend pas d'une méthode déterminée, mais elle semble générale et tient au composé lui-même. Ce fait vient s'ajouter aux deux anomalies qui avaient déjà été relevées dans cette série : l'état physique de l'ester benzoylbenzoïque (1), et sa scission très facile par les alcalis. Cependant, les analyses de l'anthraquinone et des deux quinols isomères sont correctes. Par ailleurs, les spectres d'absorption de ces mêmes produits sont bien semblables à ceux des autres anthraquinones et quinols diméthylaminés qui ont été obtenus au cours de cette étude (voir chap. V).

Il y a là en définitive un ensemble d'anomalies difficiles à expliquer.

---

(1) Renvoi à une publication ultérieure.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DU DIMÉTHYLAMINO-1 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE

Seul, parmi les 4 diphénylanthracènes envisagés, celui-ci ne pouvait être obtenu à partir d'acide ou d'ester benzoylbenzoïque. En effet, la condensation de l'anhydride ou du chlorure-ester phtalique, sur la diméthylaniline, s'effectue exclusivement en para. On est ainsi conduit à l'acide ou à l'ester diméthylamino-4′ benzoyl-2 benzoïque, dont la cyclisation donne la diméthylamino-2 anthraquinone.

Pour obtenir le composé attendu, on a dû partir d'amino-1 anthraquinone, qu'on a méthylée par le sulfate de méthyle. Le passage au quinol, puis au diphénylanthracène correspondant n'a rien offert de spécial, sauf quelques remarques particulières qui seront signalées en leur lieu.

Il faut cependant indiquer que l'action du phényl-lithium, sur l'amino-1 anthraquinone, a donné un composé unique au lieu du mélange des isomères cis-trans auquel on pouvait s'attendre. Toutefois, on a constaté que le chauffage de ce produit, dans l'acide acétique, provoquait l'isomérisation, de la même façon qu'avec le quinol méthoxylé en 1 et diméthylaminé en 4. On a pu ainsi obtenir le deuxième isomère que ne fournissait pas directement la phénylation.

En ce qui concerne la photooxydation du composé, le point principal était la présence du groupe diméthylamino en 1, position très favorable pour exercer une influence sur le sommet méso voisin. A cet égard, la théorie générale, exposée plus haut, laissait prévoir une particulière mobilité de l'oxygène du photooxyde. L'activité du doublet libre de l'azote, lui permettant de participer à la mésomérie de la molécule anthracénique, on pouvait penser à une labilité au moins égale à celle du photooxyde méthoxylé correspondant, peut-être même plus accentuée.

En fait, la question ne s'est pas présentée d'une manière aussi simple à l'expérience. Les solutions de diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène présentent une sensibilité remarquable à la lumière solaire. Cette propriété est normale pour tous les composés possédant cette structure. Pour le diphénylanthracène simple, ainsi que pour la plupart des composés méthoxylés, il est possible d'isoler un photo-

oxyde cristallisé. Ici au contraire, on n'a pu observer autre chose qu'une résinification progressive, allant jusqu'à l'altération totale, sans pouvoir isoler à aucun moment le photooxyde. Ce fait met en évidence une action importante due à la fonction amine, mais empêche d'affirmer une grande labilité du photooxyde, les observations étant brouillées par la résinification.

Comme on le verra, les solutions de diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène, chauffées en présence d'impuretés dont le rôle paraît catalytique, s'altèrent à l'obscurité complète. Ce phénomène dans lequel la lumière n'intervient pas et dont la cause paraît cependant bien être une oxydation, ne peut être attribué qu'à la fonction aminée, qui sensibilise, d'une manière générale, tous les corps aromatiques à l'oxygène atmosphérique. Il semble probable que, pour les solutions de produit pur insolées, la résinification doit être due en partie à une action du même genre, catalysée cette fois par la lumière solaire.

La décomposition par chauffage sous le vide de la trompe à mercure, des résines obtenues après exposition, a donné une très faible quantité d'oxygène. Ceci confirmerait l'absence de produits du type photooxyde. On peut cependant se demander si le photooxyde normal ne se formerait pas malgré tout, mais serait très instable, de telle sorte qu'il serait difficile de l'isoler. On aurait dans ce cas une formation et une destruction continue de ce produit, ce qui pourrait expliquer l'altération. Dans l'état actuel de nos moyens, il paraît encore impossible d'élucider profondément cette question.

On a préparé également le chlorhydrate du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène. Ce produit a donné lieu à certaines observations intéressantes, qui ont également été faites avec l'isomère en 2. Les deux amines libres sont des produits jaunes, ce qui doit être attribué à l'influence apportée par l'atome d'azote. En effet, le diphénylanthracène simple est incolore, propriété normale étant donnée la structure. Par contre, l'introduction de l'atome d'azote, avec son doublet libre, permet d'écrire des formules mésomères de type quinonique (VII et VIII), et l'apparition de la coloration s'explique aisément. Cette théorie s'est trouvée vérifiée expérimentalement par la réciproque : en faisant passer du gaz ClH, dans des solutions jaunes de chacune des deux amines libres, dans l'alcool, on observe une décoloration totale et les chlorhydrates formés sont incolores. Ici, le passage à l'état de sel immobilise le doublet libre de l'azote. Celui-ci n'exerce plus alors aucune influence sur la mésomérie du système, et le produit reprend les propriétés du diphénylanthracène simple.

Ainsi qu'on le verra, une confirmation tout à fait probante a été obtenue par l'enregistrement des spectres d'absorption : alors que les amines libres ont des spectres notablement altérés par rapport à celui

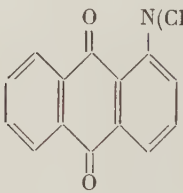
du diphénylanthracène simple, leur chlorhydrate a, au contraire, une absorption sensiblement identique à celle de ce dernier.

En ce qui concerne la photooxydation proprement dite, le chlorhydrate du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène s'est révélé inutilisable dans des conditions normales, car il n'est stable à sec que sous une certaine tension de ClH, ou en solution avec une concentration suffisante en acide. Il se décompose dès qu'on essaie de l'isoler.

On a néanmoins insolé des solutions à 0,5 g./litre de ce chlorhydrate, dans l'alcool à 10 o/o de ClH. Ces solutions ont manifesté une certaine stabilité à la lumière, et après 50 heures d'exposition par un pâle soleil d'hiver, on a retrouvé, après decomposition par le carbonate de sodium, le diphénylanthracène de départ contenant un peu de résine, mais en majeure partie inaltéré. Dans le chloroforme saturé de ClH au contraire, on a constaté une altération profonde, les solutions devenant rougeâtres assez rapidement.

Quant à l'iodométhylate, on n'a pu l'obtenir, les essais effectués en vue de fixer l'iodure de méthyle sur cette molécule ayant échoué. Il y a là une impossibilité qui s'explique d'ailleurs aisément, car la présence du groupe phényle en 9, crée en 1 une position défavorable du point de vue spatial. A cet égard, on connaît déjà de nombreux exemples du même genre, qui se rattachent à la rubrique des empêchements stériques.

Diméthylamino-1 anthraquinone.



$= C_{16}H_{13}O_2N$

XX

La préparation de ce composé n'a offert en elle-même aucune difficulté. Il convient cependant de faire une remarque, en ce qui concerne le produit de départ. Il s'agissait d'une amino-1 anthraquinone commerciale, dont le point de fusion (F = 255°-256°) était plus élevé que la plupart de ceux donnés dans la littérature (ceux-ci oscillent entre 241°-256°). Elle contenait vraisemblablement une impureté, mais les opérations effectuées en vue de séparer cette dernière, sublimation sous vide et cristallisation, ont échoué et ont laissé le point de fusion rigoureusement inchangé. Les mêmes faits avaient déjà été observés par Kniatowna (11), qui avait montré que l'amino-1 anthraquinone contient souvent une petite fraction d'anthraquinone simple,

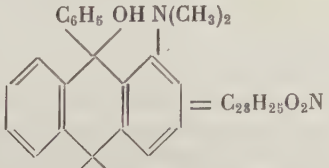
difficile à séparer par les moyens ordinaires. Aussi a-t-on essayé directement la méthylation, et les bons résultats qui ont été obtenus ont rendu inutile de chercher à purifier davantage la matière première.

Par ailleurs, les conclusions de Kniatowna ont été confirmées. On a en effet observé au cours du traitement par le sulfate de méthyle, la sublimation d'une petite quantité d'aiguilles jaunes qui se sont trouvées séparées sans difficulté, et qui étaient de l'anthraquinone simple à l'état pur.

Malgré sa simplicité, la diméthylamino-1 anthraquinone n'a fait l'objet que de deux publications. Baeyer et Co (12) l'obtiennent à partir de chloro-1 anthraquinone et de nitro-1 anthraquinone par la diméthylamine. Ils la décrivent comme fondant à 138°, mais Staudinger et Kon (13), effectuant certaines déterminations sur des produits cétoniques, utilisent en particulier une diméthylamino-1 anthraquinone, dont ils n'indiquent pas la provenance, mais qui fondrait à 180°, après cristallisation dans le toluène ? Le composé qui a été obtenu ici par méthylation fond à 140°-141°, ce qui s'accorde avec la valeur de Baeyer et Co, et impliquerait ainsi que le chiffre de Staudinger et Kon doit être erroné.

Mode opératoire. — On chauffe au bain d'huile à 170°-180°, durant 2 heures, un mélange de 0,200 g. d'amino-1 anthraquinone, et 0,25 cm³ de sulfate neutre de méthyle. On obtient ainsi un liquide noirâtre, auquel on ajoute 1,5 cm³ de NaOH 36° B + 1 cm³ d'eau. Il se forme une liqueur alcaline rouge groseille, avec un abondant précipité rouge grenat de diméthylamino-1 anthraquinone. On porte à l'ébullition afin de détruire complètement le sulfate de méthyle, puis on refroidit, filtre, lave à l'eau et sèche sous vide. Le produit brut est impur. On l'épuise à chaud par le benzène, ce qui élimine un résidu noirâtre insoluble. La cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne (1 g. dans 10 cm³ de benzène + 20 cm³ de ligroïne 80-90) donne sans difficulté le composé pur fondant à 140°-141°, avec un rendement de 70 o/o.

Diméthylamino-1 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène :



XXI

Celui-ci résulte de l'action du phényl-lithium en solution dans l'éther, sur la diméthylamino-1 anthraquinone.

La technique n'offre rien de particulier, sinon qu'il est apparu nécessaire de réduire le plus possible la durée d'action du réactif, et de rester à température ordinaire, sans chauffer au bain-marie. En effet, si on ne modère la réaction, on trouve à la fin une grande quantité de résine. Il résulte des divers essais que, pour 1 g. d'anthraquinone, les meilleures conditions sont réalisées en maintenant à température ordinaire, en introduisant l'anthraquinone rapidement en 3 minutes, et en décomposant presque immédiatement par l'eau. D'autre part, il faut signaler que les cristaux du quinol peuvent se présenter selon les cas sous des formes variées : hexagones, rectangles ou losanges allongés. Aussi, les premières observations avaient-elles incité à penser à la présence des deux formes cis et trans possibles. Cependant, après quelques essais, on a établi qu'il s'agissait en réalité d'un produit unique.

Mode opératoire. — Le réactif est préparé par la méthode ordinaire (10), à partir de 0,25 g. de lithium, 3 g. de bromobenzène, 25 à 30 cm³ d'éther anhydre. On opère dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique. On refroidit dans un bain d'eau à température ordinaire, et on ajoute rapidement en 3 minutes, 1 g. de diméthylamino-1 anthraquinone. Le réactif devient jaune marron et le produit se dissout à peu près instantanément. L'agitation est encore poursuivie 2 minutes à froid, après la fin de l'introduction, puis le contenu du ballon est versé dans l'eau glacée. Le résidu de la couche éthérée est soumis à l'entraînement à la vapeur, pour séparer le bromobenzène en excès et le diphényle. On obtient, après ce traitement, un corps solide qui, pulvérisé au mortier, se présente comme une poudre rose.

Purification. — Le produit brut précédent est cristallisé dans 17 cm³ de benzène + 17 cm³ de ligroïne 90-100. Le cristallisat est essoré sur un entonnoir-filtre en verre fritté et lavé avec quelques gouttes d'éther, ce qui élimine les dernières traces de résine rose. On recueille ainsi directement le produit pur et blanc. Ce dernier contient du benzène de cristallisation, et il faut le chauffer à 100° sous vide jusqu'à poids constant. Il fond alors à 192°-193° et représente un rendement de 65 o/o par rapport à l'anthraquinone de départ. La solvatation, déterminée sur le produit pur, cristallisé dans le benzène seul (15 cm³ pour 1 g.), donne 0,48 molécule de C_6H_6, les cristaux solvatés répondent donc à la formule : $C_{28}H_{25}O_2N$, 1/2 C_6H_6. D'autre part, la fusion de ces derniers manque de netteté. On peut seulement dire, sans grande précision, qu'aux alentours de 150°, en général, ils fondent d'une manière à peu près instantanée et en laissant se resolidifier aussitôt le produit privé de solvant.

Isomérisation de ce composé. — On a constaté que le produit unique, obtenu dans la phénylation précédente, se trouvait isomérisé par chauffage dans l'acide acétique. L'opération s'effectue dans les mêmes conditions que pour le quinol méthoxylé en 1 et diméthylaminé en 4. Là également l'altération notable oblige à ne pas poursuivre trop longtemps le traitement. Dans les meilleures conditions qui correspondent à une durée de chauffage de 30 minutes, la transformation est à peine complète, et il y a une quantité importante de résine brune. Après chauffage de la solution acétique, on agite avec de l'éther, de la glace et de la soude, afin de neutraliser l'acide. La solution éthérée laisse par évaporation des cristaux incolores en aiguilles, imprégnés de résine. Cette dernière est éliminée par lavage à l'éther, et après cristallisation dans le benzène (1,5 cm³ pour 0,1 g.) le produit pur obtenu ne représente que 0,085 g. à partir de 0,300 g. du quinol de départ. Ce deuxième isomère fond à 214°-216°. Le liquide de fusion se resolidifie, en donnant un corps qui fond de nouveau d'une manière très variable, entre 230° et 240°, et dont on n'a pu déterminer s'il s'agissait d'une deuxième forme cristalline, ou d'un produit de transformation. Le point de fusion du mélange des deux isomères accuse une dépression de 15° à 20°. La faible quantité du deuxième isomère n'a pas permis d'en faire l'analyse, mais on a pu vérifier que la réduction par l'iodure de potassium et l'acide acétique donnait, comme pour le premier, le diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène. Ainsi sa constitution se trouve-t-elle bien établie.

Diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène (VII) : $C_{28}H_{23}N$. — Pour réduire le quinol précédent, on a eu recours à la méthode ordinaire, c'est-à-dire à la réduction par l'iodure de potassium et l'acide acétique, en présence d'hypophosphite. Dans ce cas le composé attendu ne cristallise pas spontanément dans l'acide acétique, ainsi que cela se produit pour la plupart des composés méthoxylés, Il reste en solution, probablement sous forme d'iodhydrate et, pour le séparer, le procédé le plus commode consiste à diluer la solution acétique en la versant dans l'eau. En effet, dans ces conditions, le quinol non transformé reste en solution. Quant à l'iodhydrate du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène, il se trouve décomposé et ce dernier précipite.

Mode opératoire (à effectuer à l'obscurité ou seulement à la lumière électrique peu intense). — 1 g. de diméthylamino-1 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène est dissous dans 10 cm³ d'acide acétique. La solution est portée au reflux au bain d'huile. On ajoute un mélange pulvérisé de 1 g. d'iodure de potassium + 1 g. d'hypophosphite de sodium et le reflux est maintenu durant 15 minutes. On refroidit et verse dans 5 fois le volume d'eau, ce qui donne un abondant précipité jaune qui est essoré, lavé à l'eau et séché.

Purification. — Le produit brut contient déjà un peu de résine brun rouge, et la purification en a été rendue pénible car le chauffage dans les solvants usuels provoque une altération bien plus avancée. Il résulte de mes observations, que ce phénomène doit être attribué aux impuretés contenues dans le produit brut. La purification devient de plus en plus facile au fur et à mesure que l'on remonte le point de fusion, et un produit déjà pur peut être chauffé dans n'importe quel solvant sans plus manifester de tendance à la résinification. Il est vraisemblable que l'altération résulterait d'une oxydation du produit aminé, catalysée par les impuretés. En effet, si ce phénomène est accentué dans l'acide acétique et le benzène par exemple, il est relativement restreint dans les alcools éthyliques, propyliques et amyliques, c'est-à-dire en milieu réducteur.

Après d'assez nombreux essais, on a pu déterminer que la meilleure méthode était la suivante : le produit brut (1 g.) est dissous dans l'acétate d'éthyle (12 cm^3). On obtient une solution rougeâtre assez foncée, dont on sépare un léger résidu gris insoluble. On fait ensuite bouillir avec un peu de noir carboraffin, ce qui conduit à une liqueur orange, beaucoup plus claire. On la concentre à 8-9 cm^3, puis on l'abandonne 1/2 heure dans la glace et elle cristallise lentement. On recueille ainsi, après essorage, de petits cristaux d'une très belle couleur jaune-vert, fluorescente. En traitant les liqueurs-mères de la même façon, on obtient finalement un produit fondant à 193°-194°, avec un rendement de 50 o/o par rapport au quinol de départ. En procédant à une nouvelle cristallisation dans l'acétate d'éthyle (24 cm^3 pour 1 g., la solubilité du produit pur étant beaucoup plus forte), on obtient cette fois sans difficulté le composé à l'état pur : F 197°-198° (rendement : 40 o/o).

Essais de photooxydation du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène

Malgré des tentatives d'insolation pendant des temps variés et dans des solvants divers, il n'a pas été possible d'isoler un photooxyde cristallisé. Les solutions du produit s'altèrent rapidement à la lumière. Si l'on insole trop peu, on retrouve le composé à peu près intact. Si l'opération est prolongée plus longtemps, on n'observe qu'une résinification progressive, allant jusqu'à l'altération totale, sans qu'il soit possible de séparer le produit cherché.

D'autre part, la pureté du composé exerce une action sur la vitesse de son altération, en solution, à la lumière. Par exemple, un produit

de F 193°-194° s'abîme beaucoup plus vite qu'un produit de F 197°-198° exposé dans les mêmes conditions.

Tous les essais ont été réalisés dans des tubes, en chassant sous vide la majeure partie du solvant après exposition et en laissant le reste s'évaporer lentement. Il faut également remarquer qu'il est nécessaire de chasser le solvant immédiatement après exposition, car le séjour en solution, à l'obscurité, du produit insolé provoque, au bout de quelque temps, une altération encore plus marquée.

Les essais d'insolation ont été réalisés dans les différents solvants suivants : sulfure de carbone, éther, acétate d'éthyle, benzène, pyridine, acide acétique.

Pour vérifier si les résines formées ne contenaient pas d'oxygène libérable, on a chauffé sous le vide de la trompe à mercure le produit résineux (0,125 g.) obtenu après 1 heure d'exposition dans l'éther. En élevant progressivement la température jusqu'à 250°, on a observé à partir de 130°-140° un dégagement gazeux qui s'est poursuivi 1 h. 3/4 avant d'être complètement terminé. Mais le gaz recueilli à 26°, sous 763 mm., ne représentait que 0,58 cm^3 dont 0,48 absorbables par la potasse (CO_2), et seulement 0,06 par l'hydrosulfite (O_2). Le volume théorique d'oxygène correspondant à 0,125 g. de photooxyde aurait été de 6,91 cm^3 à 0° sous 760 mm. Ainsi, le volume d'oxygène recueilli effectivement était de l'ordre de 0,7 o/o, c'est-à-dire pratiquement nul.

D'autre part, on a pu exposer le produit solide cristallisé, durant plusieurs jours, sans que son aspect ait changé, et sans qu'une altération notable ait été observée.

On a également placé une solution sulfocarbonique à 0,5 g. par litre, dans une ampoule vidée d'air. Celle-ci a été scellée sous vide selon la technique utilisée en pareil cas. On a pu exposer cette ampoule jusqu'à 6 heures au soleil, sans que la teinte jaune primitive se soit modifiée. Après ce temps néanmoins, une légère nuance brune commençait à se manifester dans l'ampoule témoin, contenant du CS_2 seul, traité de la même manière, et l'on a arrêté l'opération. On a pu vérifier que l'évaporation de la solution restituait le produit de départ presque intact, accompagné d'un peu de résine due à l'altération du CS_2 par la lumière. Ce résultat montre que les phénomènes observés au cours des essais d'insolation normaux, n'ont pas lieu en l'absence d'air, et doivent donc bien être attribués à la présence d'oxygène.

Ainsi, on n'a pu tirer aucune conclusion ferme de l'étude précédente, sinon le fait que le diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène manifeste une grande sensibilité à l'oxygène, en solution, à la lumière. On sait que, dans le cas du méthoxy-1 diphényl-9,10 anthracène, le photooxyde était déjà assez délicat à obtenir, et qu'on l'isolait avec un

rendement relativement faible d'une assez grande quantité de résine. Tenant compte de ce fait, on s'est entouré de toutes les précautions nécessaires, sans aboutir cependant à d'autres résultats.

Chlorhydrate du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène (XXII) : $C_{28}H_{24}NCl$. — Ce produit peut être obtenu sans difficulté, en faisant passer un courant de ClH sec dans une solution éthérée de diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène. On observe un trouble immédiat et le liquide jaune-vert finit par se décolorer en laissant une solution parfaitement incolore, accompagnée d'un précipité blanc très légèrement jaune. Celui-ci est formé au microscope de touffes de petits cristaux incolores en aiguilles et il peut être séparé en essorant rapidement sur un creuset de Goosh.

Il a cependant été impossible de l'utiliser pour les essais prévus, car il est extrêmement instable. Les cristaux abandonnés à l'air libre redeviennent jaunes peu à peu, en abandonnant leur ClH et en redonnant le composé initial en quelques heures. Chauffés sur le bloc, ils redeviennent jaunes assez lentement, vers 100°. En élevant la température, le phénomène s'accélère et, vers 180°, le produit fond instantanément, en bouillonnant, et en restituant l'amine libre qui fond ensuite nettement à 197°-198°.

Si l'on essaie de dissoudre le composé dans un solvant quelconque qui ne soit pas saturé d'acide chlorhydrique, il se décompose aussitôt, en donnant une solution jaune de l'amine libre. Au contraire, avec un solvant saturé de ClH, l'alcool par exemple, on obtient une solution à peu près incolore, avec une fluorescence violette.

Pour confirmer la constitution de ce produit, on a essayé d'en faire l'acidimétrie, mais son instabilité a rendu les résultats très incertains. Les pesées sont difficiles, le poids variant rapidement pendant l'opération (perte de ClH et fixation d'eau). D'autre part, les chiffres sont variables, mais indiquent en général une acidité beaucoup plus forte que celle qu'on devrait attendre. Il faut sans doute attribuer ce fait à la présence d'une certaine quantité de ClH, qui reste adsorbée fortement sur le précipité, après séparation de la solution éthérée chlorhydrique.

Essais d'obtention de l'iodométhylate

On a tenté sans succès la formation de ce composé. Alors que la diméthylaniline réagit immédiatement à froid, le chauffage du diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène avec l'iodure de méthyle pur, à 100°, en tube scellé, a restitué, après 1 h. 1/2 le produit de départ intact.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DU DIMÉTHYLAMINO-2 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE

Pérard avait décrit antérieurement (14) deux corps qu'il considérait respectivement comme le diméthylamino-2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène et le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène. Cependant, j'ai obtenu à partir de diméthylamino-2 anthraquinone, deux produits incontestablement différents.

Le quinol aurait été obtenu par Pérard par action du bromure de phénylmagnésium exempt de magnésium, sur la diméthylamino-2 anthraquinone. L'auteur ne le signale que comme un produit blanc, isolé au cours de la préparation du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène. Toutefois, selon ses propres termes, « il n'ose affirmer être bien en présence de ce composé ».

La préparation a été effectuée ici par action du phényl-lithium en solution dans l'éther, sur la diméthylamino-2 anthraquinone. Le corps obtenu donne comme celui de Pérard une coloration vert intense avec l'acide sulfurique concentré. Par contre :

1° Le produit de Pérard serait « soluble dans l'éther ». Celui-ci l'est très peu.

2° Il fondrait à « 140° pour former une résine qui refondrait ensuite très nettement à 176° ». Ici, le composé fond simplement à 152°-154°.

3° D'après ses analyses calculées pour $C_{28}H_{25}O_2N + C_2H_5OH$, Pérard aurait un produit contenant une molécule d'alcool de cristallisation. Ici, les cristaux formés dans l'alcool n'accusent aucune perte de poids par chauffage sous vide à 100°.

Quant au diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène, Pérard l'aurait préparé en faisant agir sur la diméthylamino-2 anthraquinone un excès de bromure de phénylmagnésium, en présence de poudre de magnésium. Ici, la réduction du quinol précédent a donné également un produit différent :

1° D'après Pérard, le composé serait insoluble dans l'éther. Ici, il s'y dissout sans aucune difficulté.

2° Pérard décrit de fines aiguilles microscopiques vertes. Ici, le produit est jaune très franc.

3° Le produit de Pérard se dissoudrait dans l'acide sulfurique concentré avec une très faible coloration vert pâle. Ici, on obtient dans les mêmes conditions un coloration bleu-vert intense. Cette dernière diminue bien peu à peu et finit par devenir assez claire, mais seulement après 5 à 10 minutes.

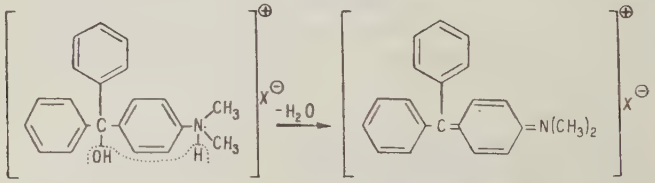
4° Il existe entre les points de fusion un écart qui rend manifeste la

non-identité des deux produits : celui de Pérard fondrait à 264°. Celui-ci fond à 153°-154°, c'est-à-dire 110° plus bas.

Ainsi, il s'agit bien, dans les deux cas, de produits différents. En face de ces divergences, il aurait été intéressant de reproduire le travail de Pérard, avec le bromure de phénylmagnésium. En fait, on a bien tenté de suivre la méthode indiquée par cet auteur. Celui-ci opérant sur 25 g. d'anthraquinone, isolait ses produits avec un mauvais rendement (15 o/o dans chacun des deux cas), à partir de goudrons noirs abondants. En ce qui me concerne, la nécessité de ménager une matière première précieuse, m'a obligé à effectuer tous les essais sur 0,100 g. de quinone, c'est-à-dire sur une quantité 250 fois plus faible. Dans ces conditions, il ne m'a pas été possible de retirer un produit cristallisé des goudrons de la réaction et j'ai dû renoncer à éclaircir la question.

Ainsi, je ne suis pas en mesure de dire quelle est la nature des produits de Pérard. Par contre, les composés que j'ai obtenus correspondent bien par leurs propriétés aux formules qui leur sont attribuées, c'est-à dire qu'ils sont bien respectivement : l'un le quinol, et l'autre le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène. Les constitutions de ces deux corps nouveaux ont d'ailleurs été confirmées en dehors des analyses, par l'enregistrement des spectres d'absorption, dont on trouvera les résultats au chapitre V.

Il est important de remarquer que les sels du quinol sont rouges, au contraire de ceux des autres composés diméthylaminés, déjà préparés au cours de la présente étude, qui sont incolores. Les solutions dans l'acide acétique sont rouge sang et, d'autre part, il suffit de faire passer du gaz ClH sur des cristaux parfaitement blancs, pour les voir prendre la même teinte. Ce phénomène d'halochromie n'a rien de surprenant, puisqu'on se trouve en présence d'un véritable triphénylcarbinol diméthylaminé en para, qui peut prendre la forme colorée des sels de fuchsonimonium :



Forme incolore. Sel de fuchsonimonium rouge.

Chlorhydrate normal. Anhydroforme rouge.

L'observation est très intéressante, car c'est la première fois, à ma connaissance, qu'on la signale dans cette série. J'ai déjà abordé cette question au chapitre II, et j'ai indiqué que les sels de fuchsonimonium ne semblent pas avoir jamais été décrits en position ortho. Ainsi, le chlorhydrate de l'orthodiméthylaminotriphénylcarbinol est donné comme un produit incolore, à structure normale, c'est-à-dire non déshydratée. Ce fait qu'il faut sans doute attribuer à un empêchement stérique, expliquerait pourquoi la propriété ne se présente pas pour le quinol simplement diméthylaminé en 1, ni pour le quinol diméthylaminé en 1 et méthoxylé en 4.

Ainsi qu'on le verra, le quinol représente probablement un mélange des deux isomères cis, trans. La théorie sur l'isomérisation, qui avait déjà été envisagée au chapitre II, aurait pu trouver ici une application, puisque la réhydratation de l'anhydroforme (C) peut donner l'un ou l'autre des deux isomères. En supposant que l'un des deux ait été favorisé, il aurait été possible de retrouver uniquement ce dernier à l'état pur. Ce point n'a pu cependant être vérifié, car le produit présente une curieuse fragilité, et la décomposition par la soude du sel (C) n'a jamais donné qu'un corps résineux, très altéré, dont on n'a rien pu tirer. Il est possible que ce produit soit à la base fuchsonimonium vraie, laquelle peut n'être pas cristallisable, et, au contraire, être autoxydable.

Enfin, le quinol a une basicité assez marquée. En particulier l'acétate coloré n'est pas décomposé par le carbonate de sodium, mais seulement par la soude.

Les considérations théoriques sur la photooxydation du mésodiphénylanthracène sont identiques à celles auxquelles avaient donné lieu l'isomère en 1 :

— d'une part, elles laissaient prévoir un photooxyde de labilité égale, sinon supérieure, à celle du produit méthoxylé correspondant ;

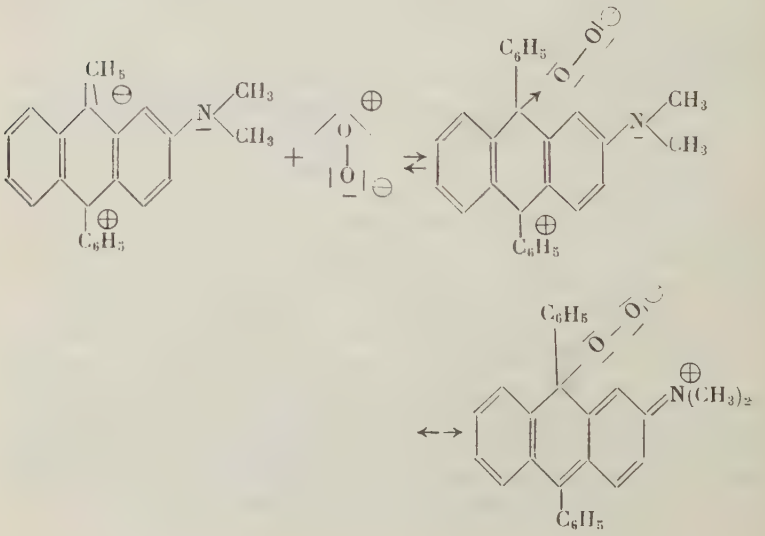
— d'autre part, la formule mésomère VIII, mettait en évidence par rapport à la formule VII, de l'isomère 1, un écartement plus grand des pôles bétainiques inverses, et un rapprochement des pôles positifs. Cette différence devait correspondre à une plus faible stabilité de la structure, et à une moindre contribution de celle-ci à la mésomérie du système. Il devait en résulter, par rapport à l'isomère 1, une moins grande stabilité du diphénylanthracène, c'est-à-dire une moindre tendance du photooxyde à la décomposition.

En fait, le produit manifeste à l'expérience un comportement très semblable à celui de l'isomère 1. L'action de la lumière sur les solutions du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène provoque une résinification assez rapide (les vitesses restent du même ordre que celles qui ont été observées avec l'isomère 1). Finalement, on arrive à une altération complète, sans pouvoir isoler le photooxyde. Le

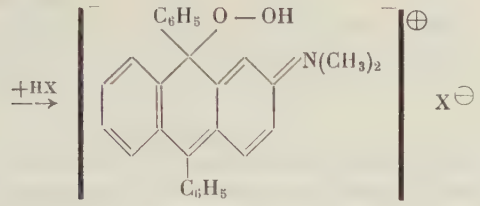
chauffage sous le vide de la trompe à mercure, des résines ainsi obtenues, ne donne pas de trace décelable d'oxygène libre. Les conclusions restent les mêmes là également : il n'est pas exclu que le photooxyde ne se forme effectivement, mais dans ce cas, il serait sans doute très labile et se décomposerait presque aussitôt. La formation et la destruction continue de ce produit pourraient expliquer l'altération.

Il faut signaler que, par insolation dans l'acide acétique, on a observé la formation d'un composé peu soluble, qui n'est pas un photooxyde et représente peut-être un polymère du mésodiphénylanthracène.

De plus, l'exposition dans l'acide acétique a permis de constater des changements de couleur, présentant une certaine réversibilité par retour à l'obscurité, phénomène reproduisant les apparences de la phototropie. La solution acétique jaune, prend par insolation une teinte orange qui, si on n'insiste pas trop, disparaît après retour à l'obscurité. Le rapprochement avec les propriétés d'halochromie observées sur le quinol donne à penser qu'il doit y avoir une certaine corrélation entre ces deux faits, et qu'il faut faire intervenir une explication analogue. Partant de là, il est possible d'établir quelques considérations intéressantes du point de vue du mécanisme des phénomènes. On peut penser par exemple que, par suite de l'activation due à la lumière, les réactifs réagiraient sous forme polarisée de la manière suivante :



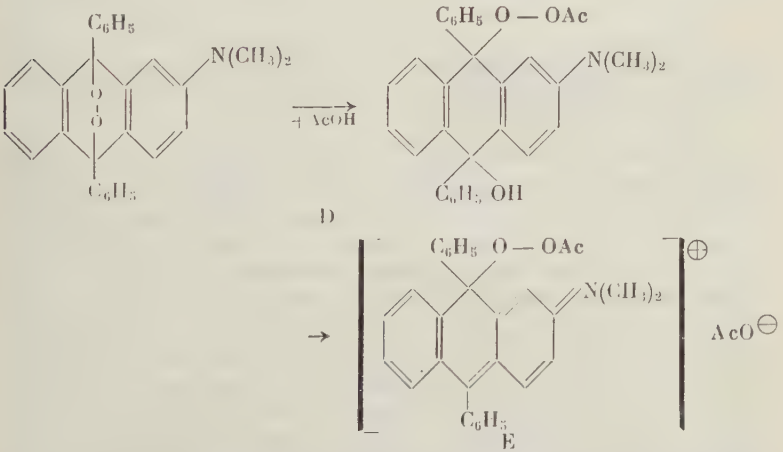
La dernière structure serait stabilisée par l'acide sous la forme :



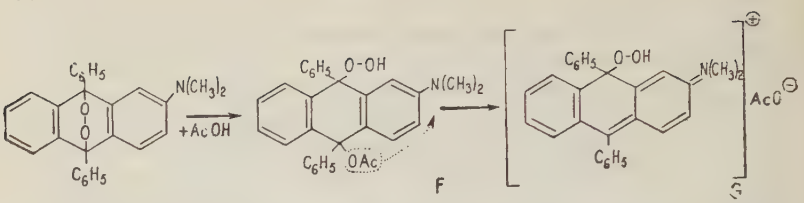
On aurait ainsi un hydroperoxyde coloré en rouge, puisque possédant le système chromophore des sels de fuchsonimonium. Toutefois celui-ci serait certainement très réactif, et il est probable qu'il se détruirait facilement dans le milieu. Cette destruction donnerait peut-être lieu à une régénération partielle du diphénylanthracène de départ. En tous cas, on aurait disparition du système chromophore, d'où la décoloration qu'on observe à l'obscurité.

On peut également admettre que le corps coloré se formerait par action de l'acide acétique sur le photooxyde, suivant deux mécanismes possibles, qui avaient déjà été envisagés par Ch. Dufraisse et M. Gérard (15), à propos de l'action des hydracides sur le photooxyde du mésodiphénylanthracène simple :

1° Dans le premier cas, on obtiendrait un composé (D) de même type que le quinol, et qui prendrait à l'état de sel, une anhydroforme rouge (E) :

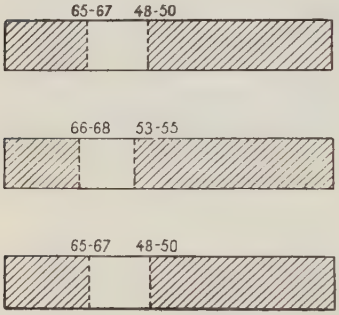


2° Dans le deuxième cas, on aboutirait au produit (F) et la transposition de l'ion négatif AcO^- conduirait à une anhydroforme analogue (G) :



Pour tenter de pénétrer le mécanisme du phénomène, on a songé à l'étude spectrographique. Quelques observations ont été faites à l'aide du spectrocope à main :

La liqueur acétique non exposée. montre dans le visible deux bandes d'absorption latérales, avec, au centre, une zone de non absorption. Les limites ne sont pas extrêmement nettes et ont été déterminées approximativement. Néanmoins, il apparaît après exposition, une modification correspondant à un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde. Après repos à l'obscurité, on retrouve l'aspect initial :



Afin de vérifier les variations précédentes de manière plus précise, et principalement dans l'ultraviolet, on a enregistré les figures de Hartley. On n'a pu déceler aucune différence visible entre les spectres du produit non isolé, insolé 5 minutes, et revenu à l'aspect initial après repos à l'obscurité. Cependant, ce dernier essai se trouve être suspect. En effet, les dangers de détérioration de la cuve du spectrographe ont obligé à diluer la solution acétique pour procéder à l'enregistrement. L'emploi du chloroforme étant rendu impossible par suite de certaines anomalies constatées avec ce solvant (voir chap. V), il a fallu avoir recours à l'alcool, c'est-à-dire à un composé offrant un certain risque de décomposition des structures peroxydiques envisagées plus haut. Les résultats spectrographiques n'ont pas permis d'établir de conclusions positives, et les différents mécanismes possibles restent jusqu'à présent à l'état d'hypothèses.

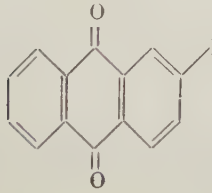
Le chlorhydrate de diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène

possède des propriétés analogues à celles de l'isomère 1. J'ai déjà signalé que ce produit est incolore et présente sensiblement le même spectre d'absorption que le diphénylanthracène simple. J'ai indiqué également que ce fait s'expliquait par le blocage du doublet libre de l'atome d'azote, ce qui supprime la participation de celui-ci à la mésomérie de la molécule.

D'autre part, le produit est aussi peu stable que l'isomère en 1. Cependant, on a insolé là également des solutions à 0,5 g. par litre dans l'alcool à 10 o/o de ClH. Le comportement de ces dernières s'est révélé sensiblement identique à celui des solutions chlorhydriques de l'isomère en 1. Après 50 heures d'exposition, par soleil d'hiver, on a retrouvé, après décomposition par le carbonate de sodium, le diphénylanthracène de départ souillé d'un peu de résine, mais en majeure partie inaltéré. Dans le chloroforme saturé de ClH, la solution non insolée présente déjà des teintes rougeâtres (voir les anomalies observées avec certains chloroformes, au cours de l'étude spectrographique : chapitre V). A la lumière, ces solutions deviennent brunes assez rapidement et s'altèrent profondément.

Ici, au contraire de l'isomère en 1, on a pu obtenir l'iodométhylate et on l'a soumis à l'insolation. L'immobilisation du doublet libre de l'azote aurait dû se trouver en corrélation avec un comportement très différent de celui de l'amine tertiaire. Comme il a été dit précédemment, l'action du substituant devait, dans cet état, être semblable à celle d'un simple méthyle. En réalité, les faits, là non plus, ne se sont pas présentés avec simplicité. L'iodométhylate est certainement plus stable à la lumière que l'amine tertiaire. Dans l'alcool, la stabilité paraît même presque indéfinie. Toutefois, dans le chloroforme où il subit une transformation, on observe une altération qui, bien que plus lente, reste analogue à celle de l'amine tertiaire, et on n'a pu isoler de photooxyde. La pyrolyse de la résine a cependant libéré une quantité d'oxygène non négligeable (10 o/o), ce qui montre que, dans une certaine mesure, le produit se rapproche du mésodiphénylanthracène simple.

Diméthylamino-2 anthraquinone :



$= C_{16}H_{13}O_2N$

(XXIII)

Ce produit avait déjà été obtenu par un certain nombre d'auteurs, et en particulier par Haller et Guyot (16). Ces derniers préparaient d'abord l'acide diméthylamino-4′ benzoyl-2 benzoïque, par condensation entre l'anhydride phtalique et la diméthylaniline. Le brevet allemand 108 837 (17) indique la cyclisation de ce produit par SO_4H_2, comme procédé de préparation de l'anthraquinone correspondante. Cependant, Haller et Guyot avaient reconnu que l'opération ne donnait que de très mauvais rendements, une partie du produit étant oxydée et détruite. D'autre part, l'action de plusieurs réactifs déshydratants était restée sans succès. Ils avaient néanmoins pu parvenir à de bons résultats en suivant une voie détournée : la réduction de l'acide diméthylamino-4′ benzoyl-2 benzoïque, par le zinc et la soude, donne l'acide diméthylamino-4′ benzyl-2 benzoïque. Celui-ci peut alors être cyclisé avec SO_4H_2 en diméthylamino-3 anthrone-10. Enfin, l'oxydation de cette dernière par le perchlorure de fer, conduit à la diméthylamino-2 anthraquinone.

On disposait au début de l'ester méthylique de l'acide diméthylamino-4′ benzoyl-2 benzoïque (6). On a essayé, sur ce produit, la cyclisation directe en anthraquinone, d'une part par l'acide sulfurique concentré, d'autre part par le chlorure de benzoyle en présence d'une trace d'acide sulfurique. On a constaté comme on l'avait prévu, que les résultats étaient semblables à ceux que donnait l'acide libre, et qu'il était impossible d'obtenir l'anthraquinone de cette manière. On a alors vérifié que le chauffage de l'ester, avec le zinc et la soude, provoquait une saponification et une réduction simultanées, et qu'on obtenait l'acide diméthylamino-4′ benzyl-2 benzoïque, avec la même facilité qu'à partir de l'acide libre. Ainsi, rejoignait-on le travail effectué sur ce dernier et il était démontré qu'on pouvait réaliser à partir de l'ester la même série de transformations.

Sauf quelques modifications de détail, on a suivi entièrement la technique décrite par Haller et Guyot. Il est d'ailleurs intéressant de noter que celle-ci était parfaitement au point et qu'en général on a pu la reproduire sans difficultés essentielles. Quelques remarques méritent cependant d'être mentionnées, qui constituent un complément aux données de ces auteurs :

L'acide diméthylamino-4′ benzoyl-2 benzoïque a été obtenu pur par recristallisation dans l'acétate d'éthyle (1 g. dans 25 cm^3) ; F 208°-209° (un peu supérieur au chiffre donné par Haller et Guyot : 202°-203°). Le rendement final en produit pur était de 75 o/o en opérant sur 20 g. d'anhydride phtalique, et de 80 o/o sur 40 g. (Rendement de Haller et Guyot : 75 o/o en produit brut).

La réduction en acide diméthylamino-4′ benzyl-2 benzoïque a été effectuée selon la méthode de Haller et Guyot, par le zinc et la soude. Il convient de signaler qu'on a essayé de remplacer le zinc par le cou-

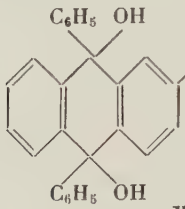
ple zinc-cuivre préparé selon la méthode de Strauss (18). Cependant, bien que celui-ci soit en général plus actif, on a constaté dans toutes les conditions où on l'a essayé, qu'il laissait le produit initial non transformé. Il y a là un résultat curieux, car dans une étude encore non publiée, on a pu réduire par la même méthode l'acide diméthoxy-2',4' benzoyl-2 benzoïque en acide benzylbenzoïque correspondant, et ceci, aussi bien par le couple zinc-cuivre que par le zinc seul. D'autre part, Haller et Guyot indiquent une durée de chauffage de 24 heures à l'ébullition. Il est apparu que ce temps n'était pas suffisant lorsqu'on traite plus de 5 g. d'acide, car on obtient des produits incomplètement réduits. En fait, il faut chauffer au moins 30 heures pour les réactions sur 10 g. et, lorsqu'on opère sur 20 g., il y a intérêt à faire deux réductions successives : après une première opération de 24 heures, on isole le composé et on le soumet à un second traitement de 6 heures. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient le produit pur : F 176°-177° (173° selon Haller et Guyot) avec un rendement final de 75 o/o (selon Haller et Guyot : rendement en produit brut : 85 o/o).

Ainsi qu'il a été déjà mentionné, la réduction de l'ester méthylique de l'acide diméthylamino-4' benzoyl-2 benzoïque, s'effectue de la même manière, en ajoutant seulement un peu d'alcool pour solubiliser le produit au début du traitement. Les résultats obtenus sont en tous points analogues.

En ce qui concerne la cyclisation par l'acide sulfurique et l'oxydation au perchlorure de fer, les résultats de Haller et Guyot n'ont pu être reproduits. Au lieu du rendement de 80-85 o/o annoncé par ces auteurs, on a obtenu pour les opérations sur 1 g. d'acide, 40 à 45 o/o d'anthraquinone. En cherchant une amélioration à la cyclisation, on a été amené à s'écarter un peu des conditions indiquées et à modifier la température, la durée du chauffage, ainsi que la concentration de l'acide sulfurique. Il a fallu reconnaître à la suite de Haller et Guyot que les conditions déterminées par eux sont strictes. Dès qu'on s'en éloigne, même très peu, on observe une diminution rapide du rendement, ou bien la destruction d'une partie de la matière sous l'influence de SO_4H_2. Les divergences sur le rendement s'expliquent vraisemblablement par le fait que Haller et Guyot opéraient sur des quantités élevées, de l'ordre de 100 g. En effet, si les traitements sur 1 g. donnent 40 à 45 o/o d'anthraquinone, on a constaté que sur 10 g. le rendement s'élevait à 60-65 o/o, au contraire de ce que l'on observe d'ordinaire.

Finalement, on a obtenu, après cristallisation dans le benzène, la diméthylamino-2 anthraquinone pure, avec un rendement de 50 o/o ; F 188°-189° (selon Haller et Guyot : F 181°).

Diméthylamino-2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène :



$= C_{28}H_{25}O_2N$

XXIV

La préparation s'est montrée difficile, car la quinone manifeste, vis-à-vis de l'organométallique, une grande réactivité, sans comparaison avec celle de l'isomère diméthylaminé en 1. Le résultat est que dans les conditions ordinaires, on n'obtient que des résines incristallisables.

En opérant à la température du mélange glace-sel (— 20°), pour une durée de 3 à 4 minutes, et en diluant le réactif de 5 à 10 fois par rapport à la concentration utilisée pour la diméthylamino-1 anthraquinone, on a pu obtenir dans certaines opérations des cristaux de quinol. Ceux-ci, après séparation des résines par lavage à l'éther, représentaient jusqu'à 0,025 g. à partir de 0,100 g. d'anthraquinone. Mais, dans ces conditions, la réaction était très peu fidèle, et si elle donnait parfois un résultat de l'ordre du précédent, elle conduisait souvent aussi, sans raison apparente, à l'anthraquinone inaltérée, ou à un produit entièrement résinifié.

Enfin, on a tenté la réaction à une température très basse, grâce à un mélange de neige carbonique et d'éther. Cette technique a permis l'obtention du quinol dans un état brut très propre avec un rendement de 80 o/o.

Mode opératoire. — Le réactif est préparé selon la méthode ordinaire (10), à partir de 0,5 g. de lithium, 6 g. de bromobenzène et 50 à 60 cm³ d'éther anhydre. L'opération est effectuée dans un gros tube de 4 cm. de diamètre et de 25 cm. de longueur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique. Après avoir éliminé les fragments de lithium encore présents, on plonge le tube dans un vase Dewar, contenant un mélange d'éther et de neige carbonique, à — 80°. On fait tourner l'agitateur et on introduit progressivement, en 5 minutes, 2 g. d'anthraquinone. La réaction est maintenue 1/2 heure. Au bout de ce temps, le réactif est devenu marron et l'anthraquinone est pratiquement dissoute. On arrête et verse rapidement dans l'eau glacée. Il apparaît au moment du mélange une teinte

verte qui disparaît immédiatement en agitant. On obtient une couche éthérée jaune brun et une couche aqueuse incolore. La liqueur éthérée est décantée, lavée à l'eau et filtrée, ce qui sépare une légère fraction insoluble. La solution est évaporée à sec dans une capsule et il se dépose des cristaux incolores accompagnés d'une résine verdâtre. Le produit est trituré avec quelques gouttes de benzène, ce qui complète la cristallisation. Après évaporation de celui-ci, il est recueilli à l'état de poudre sèche jaune brun. Cette dernière est soumise à l'entraînement à la vapeur durant 1/2 heure. Elle ne fond à aucun moment et sa teinte devient rougeâtre. Après avoir filtré, séché et pulvérisé au mortier, on recueille une poudre rose qui est lavée trois fois, sur un entonnoir-filtre en verre fritté, avec la quantité minimum d'éther. On sépare ainsi facilement la résine très soluble, du quinol peu soluble, et on obtient finalement un produit blanc, très légèrement saumon. Celui-ci représente un rendement de 75 à 80 o/o. Chauffé sur le bloc Maquenne, il fond très lentement en donnant un liquide jaune, puis rouge. Malgré cela, le produit de fusion instantanée est net : 152°-154°.

Propriétés. — La purification est délicate, car le quinol manifeste une fragilité inattendue et s'altère dans beaucoup de solvants.

Si on le dissout dans l'acide acétique, on obtient une solution rouge. En décomposant après 10 minutes à froid, par la soude et l'éther, on obtient une solution éthérée jaune dont l'évaporation ne laisse plus qu'une huile incristallisable.

Par simple dissolution dans l'acétate d'éthyle, avec évaporation immédiate, on retrouve une résine rougeâtre également incristallisable.

Dans le benzène à froid, le composé pur ne paraît pas s'abîmer sensiblement. Cependant, si l'on chauffe la solution, celle-ci prend rapidement une teinte rose. En refroidissant, on recueille un premier jet déjà altéré, Quant à la liqueur-mère, elle ne donne plus qu'une résine brune. Après quelques essais, on a déterminé que l'alcool éthylique permettait de traiter le produit sans altération appréciable, même à chaud, et on a pu ainsi effectuer la cristallisation. Les propriétés antioxygènes de ce solvant semblent bien indiquer que l'altération est imputable à un phénomène d'oxydation. Dans ce sens, la sensibilité du produit est certainement due à la fonction amine, et il est aisé de faire le rapprochement avec les observations identiques, relevées précédemment avec le diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène.

Technique de la purification. — En dissolvant à chaud le produit brut dans l'alcool (1 g. dans 10 cm^3), on obtient facilement un composé pur, avec un rendement final de 70 o/o. Celui-ci fond instantanément à 152°-154°, c'est-à-dire un peu au-dessous du produit

brut. Une nouvelle cristallisation laisse le point de fusion inchangé.

Il est nécessaire de conserver ce produit à l'obscurité, car il subit, à lumière, un jaunissement, visible au bout de quelques jours. Il faut certainement l'attribuer à une altération par oxydation, du même genre que celle qui se manifeste en solution.

Analyse. — Théorie : N = 3,43 o/o. Trouvé : N = 3,43 o/o.

En réalité, le point de fusion du produit obtenu ne doit pas avoir grande signification car, à la suite d'un certain nombre d'observations, il semble bien que l'on soit en présence d'un mélange des deux isomères cis et trans.

Après évaporation lente, des solutions obtenues en éliminant à l'éther les résines du produit brut, il est apparu nettement deux espèces de cristaux incolores : des cristaux massifs et des cristaux en losanges très allongés. Cependant, ceux-ci étaient microscopiques, parfaitement mélangés au sein de la résine, et n'ont pu être séparés.

On a tenté d'obtenir de gros cristaux, en évaporant lentement une solution alcoolique d'un quinol pur et blanc, débarrassé de toute trace de résine. On pensait ainsi obtenir les deux espèces et les trier à l'aide d'une aiguille. Malheureusement, on a trouvé une grande variété de formes cristallines, d'ailleurs difficiles à séparer, dont on n'a pu déterminer celles qui appartenaient vraiment à des composés différents.

Cependant, quelques fractions ont pu être obtenues, qui fondaient entre 182° et 184°, c'est-à-dire 30° au-dessus du produit de départ. Ce dernier semble donc bien se présenter comme un mélange et, si la cristallisation laisse le point de fusion constant, c'est probablement parce que la composition correspond au rapport des solubilités des constituants.

Diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène (VIII) : $C_{28}H_{23}N$. — Ce composé a été préparé en réduisant le diméthylamino-2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène, par l'iodure de potassium et l'acide acétique.

On a vu que le quinol subit dans l'acide acétique une altération très rapide. Il s'est confirmé que cette dernière devait être attribuée à un phénomène d'oxydation, car elle n'a pratiquement pas été observée en présence d'iodure de potassium, c'est-à-dire en milieu réducteur. Il convient donc, pour l'éviter, de *mélanger d'abord le quinol, l'iodure de potassium et l'hypophosphite, et d'ajouter seulement ensuite l'acide acétique.*

Mode opératoire. — (Opération à effectuer à l'obscurité ou seulement à la lumière artificielle peu intense). — 1 g. de quinol est placé dans un ballon de 50 cm³, avec un mélange pulvérisé de 1 g. d'hypophosphite de sodium et 1 g. d'iodure de potassium. On ajoute

ensuite 20 cm³ d'acide acétique, ce qui donne une liqueur rouge sang. Celle-ci est chauffée au reflux durant 20 minutes, et sa teinte devient jaune, avec une fluorescence verte très nette. On refroidit, verse en agitant dans 1/2 litre d'eau, et le produit apparaît sous forme d'un précipité jaune franc (¹). Si la réduction a été complète, celui-ci doit se séparer d'une liqueur aqueuse parfaitement incolore (une teinte rose indiquerait la présence d'un peu de sel du quinol non transformé). On essore et lave abondamment à l'eau. Le produit retient une quantité d'eau assez grande, et il faut le laisser 48 heures sous vide dans un dessiccateur pour l'avoir sec. Dans cet état, il doit d'ailleurs être amorphe, et il fond mal, vers 100°, alors qu'il est déjà à peu près pur.

Ce composé est assez soluble dans le benzène, peu soluble dans l'alcool, et la purification s'effectue aisément dans un mélange de ces deux solvants : la cristallisation du corps brut (1 g. dans 40 cm³ d'alcool + 6,5 cm³ de benzène) donne ainsi le produit pur, avec un rendement final de 80 o/o. Celui-ci est jaune franc, formé de petits cristaux en aiguilles dont le point de fusion instantanée se situe à 153°-154°. N o/o : trouvé 3,81 au lieu de 3,75.

Essais de photooxydation du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène

L'étude a été conduite de la même manière qu'avec le diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène. Les insolations ont été réalisées dans des tubes à essais. On a ensuite chassé la majeure partie du solvant sous vide, puis on a laissé le reste s'évaporer lentement. Il faut signaler que le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène ne cristallise pas toujours très bien, surtout lorsqu'il commence à être souillé de résines. En général, la cristallisation s'effectue le plus facilement dans l'alcool. Aussi, a-t-on été obligé assez souvent de reprendre le résidu dans quelques gouttes de ce solvant pour obtenir une cristallisation convenable du produit non transformé. Les essais ont été réalisés à la concentration de 0,5 g./litre, dans le sulfure de carbone, l'éther, le benzène, l'alcool, l'acide acétique. Les résultats ont été indiqués précédemment.

Pour compléter, on a exposé au soleil le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène, à l'état cristallisé. Au contraire de l'isomère 1,

(¹) En refroidissant, la solution acétique avant précipitation, il arrive qu'elle se prenne en une masse blanche butyreuse. Celle-ci représente sans doute un sel (peut-être l'iodhydrate) du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène. Le traitement par l'eau la décompose complètement, en donnant le précipité jaune de l'amine libre.

le produit était devenu nettement brun après 4 à 5 heures, et s'était altéré notablement, au moins en surface. Après 1 mois à l'obscurité, cet aspect ne s'était plus modifié.

On a également placé dans des ampoules privées d'air, des solutions sulfocarboniques et acétiques à 0,5 g./litre (dans le dernier cas, l'élimination des gaz a été réalisée en chauffant quelque temps sous vide, à 50°-60°). On a pu ainsi insoler durant 6 heures, sans aucune modification décelable, sinon la formation dans le cas du CS_2, d'un peu de résine provenant de l'altération de ce dernier par la lumière. Ce résultat montre, comme pour l'isomère 1, que les transformations observées au cours des essais normaux d'insolation, ne se produisent plus en l'absence d'air, et doivent être attribuées à la présence d'oxygène.

Cependant, on a chauffé, sous le vide de la trompe à mercure, la résine (0,209 g.) obtenue par insolation dans l'éther. En élevant progressivement la température jusqu'à 250°, on a noté à partir de 100° environ, un dégagement gazeux qui s'est poursuivi durant 1 h. 30. Le volume théorique d'oxygène correspondant à 0,209 g. de photo-oxyde aurait été de 11,5 cm^3 à 0° sous 760 mm. Le gaz recueilli ne représentait que 0,68 cm^3 à 5° sous 765 mm. Il était pratiquement exempt d'oxygène et de CO_2, et 0,66 cm^3 étaient absorbables par le chlorure cuivreux ammoniacal (CO). Ainsi, d'une manière générale, le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène a un comportement très voisin de celui de son isomère diméthylaminé en 1. Les vitesses de résinifications restent du même ordre et, de ce côté, il n'apparaît pas de différence sensible entre les deux produits. Les essais dans l'acide acétique font par contre apparaître des divergences notables.

Chlorhydrate du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène (XXV) : $C_{28}H_{24}NCl$.

Ce composé s'obtient en faisant passer un courant de ClH sec dans une solution éthérée de l'amine libre. C'est un produit blanc formé de petits cristaux incolores. On avait espéré qu'il serait plus stable que l'isomère 1, mais son comportement est en tous points identique à celui de ce dernier. En solution, il n'existe que sous une assez forte concentration de ClH. Dans ces conditions les liqueurs alcooliques sont incolores, avec une forte fluorescence bleue.

A l'état solide, il redevient jaune par chauffage sur le bloc Maquenne, en libérant son acide chlorhydrique. Ainsi, il fond déjà lentement vers 140° et le phénomène devient à peu près instantané vers 160° ($\pm$ 5°). Les acidimétries qui ont été effectuées donnent des résultats aussi incertains qu'avec l'isomère 1. En général, l'acidité est également plus forte que l'acidité théorique, sans doute pour les

mêmes causes. Finalement, ce produit s'est révélé inutilisable pour des essais de photooxydation.

Iodure de triméthyl-(diphényl-9,10 anthryl-2) ammonium (iodométhylate du diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène) : $C_{29}H_{26}NI$.

Au contraire de son isomère en 1, ce composé peut être obtenu par action de l'iodure de méthyle pur, sur le diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène. Toutefois, l'addition de l'iodure de méthyle est beaucoup plus lente que sur la diméthylaniline, et il est nécessaire de chauffer 2 h. 30 au reflux. D'autre part, le produit formé n'est pas extrêmement stable. Il perd assez facilement de l'iodure de méthyle par chauffage, et en réalité il n'a pas été possible de l'avoir rigoureusement pur, c'est-à-dire exempt de l'amine tertiaire libre.

Mode opératoire. — 0,5 g. de diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène sont dissous dans 3 cm³ d'iodure de méthyle. La solution jaune-vert fluorescente est chauffée au reflux durant 2 h. 30. Il apparaît assez vite des paillettes nacrées d'iodométhylate, dont la quantité augmente lentement. L'examen microscopique de ces cristaux montre qu'ils sont formés de lamelles incolores. On chasse ensuite sous vide l'iodure de méthyle et lave à l'éther tant que celui-ci se colore en jaune (l'iodométhylate est insoluble dans ce solvant, alors que l'amine libre s'y dissout aisément). On recueille avec un rendement théorique, un produit propre, mais un peu jaune.

Celui-ci cristallise très bien dans l'alcool (0,1 g. dans 2 cm³), et on l'obtient ainsi beaucoup plus blanc, avec un rendement de 90 o/o. Il garde toujours cependant une teinte légèrement jaune, et celle-ci ne semble pas diminuer en effectuant de nouvelles cristallisations. En réalité, le produit contient certainement un peu d'amine tertiaire libre, provenant d'une décomposition partielle au cours des différents traitements. En effet, la chaleur provoque le départ de l'iodure de méthyle fixé dans la molécule. Sur le bloc Maquenne, le produit fond lentement en bouillonnant et en redevenant jaune, vers 200°. Le phénomène devient à peu près instantané vers 220° (± 5°).

D'autre part, l'analyse montre que le corps obtenu n'est pas pur et met bien en évidence la décomposition de ce dernier par chauffage :

Théorie : iodométhylate N = 2,72 o/o ; amine tertiaire N = 3,75 o/o.

Trouvé : pour le produit cristallisé séché sous vide dans un dessiccateur N = 2,93 o/o ; pour le même produit chauffé 20 minutes sous vide à 100° : N = 3,14 o/o.

Bien que ce composé n'ait pu être préparé à l'état pur, il ne paraît cependant pas y avoir de doute sur sa constitution. Les résultats de son insolation ont été indiqués précédemment.

CHAPITRE V

SPECTROGRAPHIE

Au cours des travaux qui viennent d'être exposés, je m'étais trouvé en présence d'un certain nombre de produits, sur la constitution desquels une critique sévère pouvait peut-être encore élever quelques doutes. Ainsi, dans la série diméthylaminée en 2, les divergences avec les données de Pérard semblaient assez étranges. Pour la série méthoxylée et diméthylaminée, les anomalies constatées semblaient difficilement explicables. Sans doute, les analyses des divers composés étaient correctes, et confirmaient bien les formules, mais il m'a paru néanmoins indispensable d'obtenir une preuve plus définitive en ce qui concerne les structures. Aussi ai-je eu recours à l'enregistrement des spectres d'absorption, sous la forme des figures de Hartley, grâce au spectrographe Jobin et Yvon, en utilisant le dispositif et la technique de Dufraisse et Houpillart. Les enregistrements ont été réalisés comparativement, avec des produits voisins dont les constitutions se trouvaient certaines, et les clichés positifs figurent ci-dessous. Les zones d'absorption correspondent aux régions noires. On remarquera que les enregistrements ont été effectués en opposition, ce qui rend plus facile les comparaisons. Cette étude a permis non seulement de confirmer mes résultats, mais encore de faire quelques observations complémentaires.

A. — Anthraquinones diméthylaminées simples et méthoxylées ou hydroxylées

On trouvera ci-dessous quatre spectres d'absorption, obtenus en solution chloroformique à 0,1 g. par litre. Le premier correspond à la diméthylamino-1 anthraquinone (*a*) (XX), produit connu et de constitution bien établie. Les deux suivants ont été obtenus avec la méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone (*b*) (XV) et avec l'hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone (*c*) (XVI). La comparaison de ces trois spectres montre une similitude presque parfaite, qui ne peut laisser aucun doute sur la structure des deux derniers composés. Il en ressort également que l'influence du méthoxyle, sur l'état

mésomérique du système, est négligeable au regard de celle du groupe diméthylaminé.

Le dernier spectre est celui de la diméthylamino-2 anthraquinone (*d*) (XXIII), produit également connu. Le rapprochement avec les précédents, et, en particulier, avec le spectre de la diméthylamino-1 anthraquinone (*a*) (XX), montre que le changement de position du groupe diméthylaminé amène des variations notables dans l'aspect des figures d'absorption.

Diméthylamino-1 anthraquinone (a) *(XX)*. — En dehors d'une bande intense dans le visible dont le sommet est mal défini, et dont la base s'étend de 5 600 à 4 650 Å, on trouve les divers sommets suivants : 3 900, 3 200, 2 780, 2 510 Å.

Méthoxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone (b) *(XV)*. — La structure est sensiblement la même : une bande dans le visible (base 5 750 à 4 650 Å), sommets à 3 550, 3 200, 2 740, 2 550 Å.

Hydroxy-1 diméthylamino-4 anthraquinone (c) *(XVI)*. — Le spectre est voisin : une bande dans le visible (base 6 200 à 4 650 Å), sommets à 3 770, 3 180, 2 730 Å, et finalement deux sommets au lieu d'un seul, à 2 600 et 2 480 Å.

Diméthylamino-2 anthraquinone (d) *(XXIII)*. — Le spectre est notablement différent des précédents. Les sommets relevés ici sont : 4 860, 3 600, 3 400, 3 160, 2 890, 2 660, 2 500 Å.

B. — Quinols diastéréoisomères diméthylaminés, simples ou méthoxylés

Les deux quinols diastéréoisomères, diméthylaminés en 1 (XXI), présentent des spectres d'absorption très voisins (*e*) (*f*). La comparaison avec ceux des quinols diastéréoisomères, méthoxylés et diméthylaminés (*g*) (*h*) (XVII) est édifiante. Non seulement les spectres (*g*) et (*h*) sont semblables aux spectres (*e*) et (*f*), mais encore, ils présentent, entre eux, des différences du même ordre que celles qui sont relevées sur ces derniers. Or, il ne peut y avoir de doute sur les quinols diméthylaminés en 1, puisque les deux isomères se réduisent facilement, en donnant le diphénylanthracène correspondant. Ainsi les faits confirment bien la structure normale des quinols méthoxylés et diméthylaminés, que j'avais admise comme conséquence de leur étude chimique.

Pour le quinol diméthylaminé en 2, on sait (chapitre IV) qu'on n'a pu déterminer si le corps obtenu représentait un composé unique

ou un mélange de deux isomères. Le spectre d'absorption ne permet pas de trancher la question. Ici encore, il y a modification du faciès des bandes par le passage du groupement diméthylaminé en position 2.

Diméthylamino-1 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (isomère en cristaux massifs (e) *(XXI))*. — En solution chloroformique à 1,5 g. par litre, le spectre présente une zone d'absorption assez diffuse, où l'on peut cependant reconnaître, avec quelque attention, trois bandes étroites et peu intenses (sommets vers 2 720, 2 620, 2 550 Å).

Diméthylamino-1 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (isomère en aiguilles obtenu par isomérisation du précédent (f) *(XXI))*. — En solution chloroformique à 1,5 g. par litre, on trouve une zone d'absorption analogue à celle du spectre *e*. Mais celle-ci est nettement partagée en trois bandes (sommets à 2 700, 2 645, 2 560 Å).

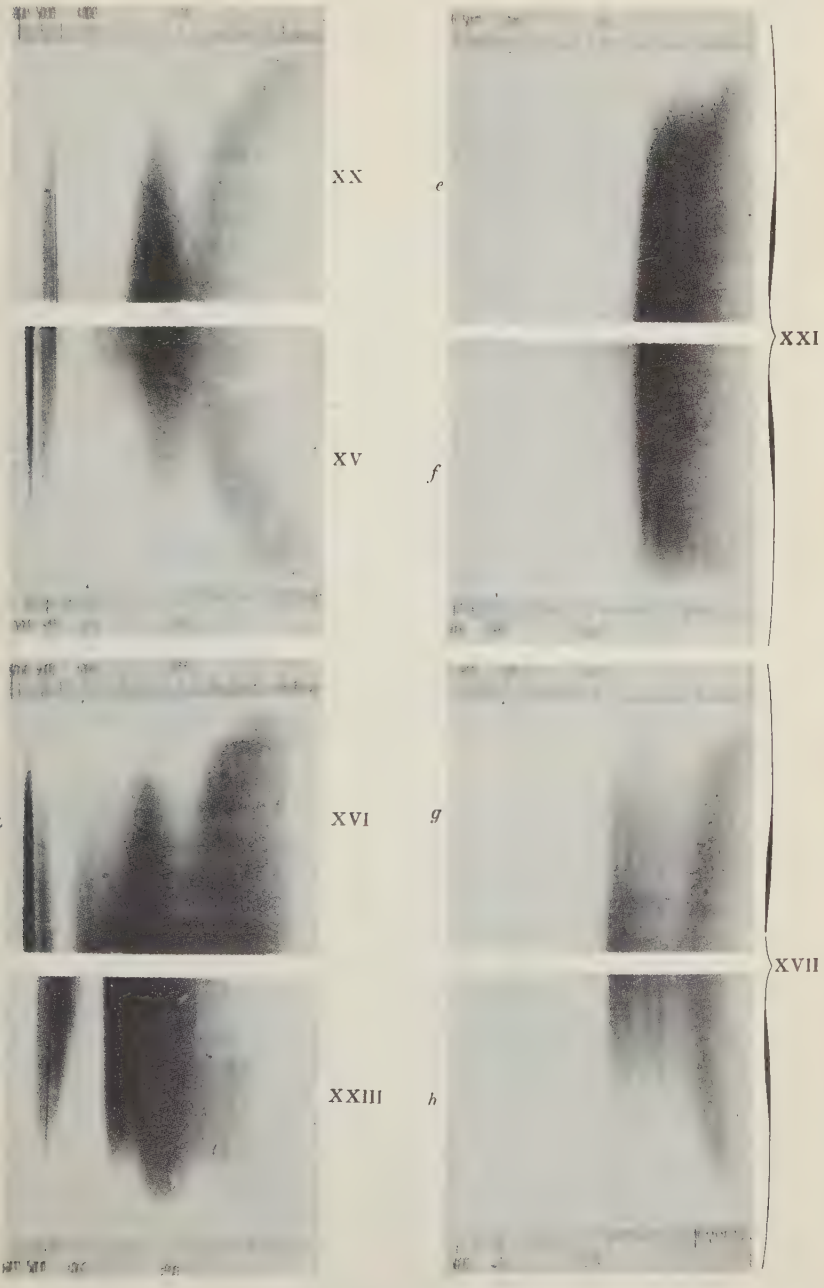
Méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (isomère en losanges (g) *(XVII))*. — En solution chloroformique à 0,3 g. par litre, on relève une bande étroite assez nette à 2 860 Å, accompagnée d'une région d'absorption étendue vers les longueurs d'onde plus faibles. Celle-ci forme une plage diffuse comme dans le spectre *e*, mais il n'est pas possible d'y voir une structure fine. La base pour une épaisseur de solution de 9 mm. s'étend de 2 860 à 2 650 Å.

Méthoxy-1 diméthylamino-4 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (isomère en aiguilles obtenu par isomérisation du précédent (h) *(XVII))*. — En solution chloroformique à 0,3 g. par litre, on observe : une bande étroite à 2 880 Å, puis une région d'absorption qui au lieu d'être diffuse, comme dans le précédent, présente une structure fine, avec trois sommets à 2 800, 2 720 et 2 660 Å.

Diméthylamino-2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (i) *(XXIV)*. — En solution chloroformique à 1,5 g. par litre, on reconnaît un sommet à 3 210 Å, puis une large zone d'absorption dont le sommet est mal défini, et dont la base pour une épaisseur de solution de 1 mm. s'étend de 2 950 à 2 460 Å.

C. — Diphénylanthracènes diméthylamines

L'étude a porté sur les diméthylamino-1 et 2 diphényl-9,10 anthracènes. On a vu au cours de ce travail, que les deux produits ont un


a
XX
e
XXI
l
XV
f
c
XVI
g
XVII
d
XXIII
h

i

XXIV

l

XXII

j

VII

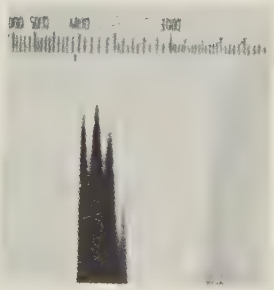
m

XXV

k

VIII

n



comportement quelque peu différent de celui des autres mésodiphénylanthracènes observés jusqu'ici. Dans ces conditions, on pouvait se demander s'ils étaient bien anthracéniques, et si leurs molécules ne se trouvaient pas modifiées, par exemple à la suite de transpositions qui auraient pu se produire au cours de leur préparation.

Effectivement, les spectres d'absorption des deux amines libres (*j*) (VII), (*k*) (VI'I) ne sont pas anthracéniques, ce qui confirmerait les craintes précédentes. Par contre, avec les deux chlorhydrates (*l*) (XXII), (*m*) (XXV), on retrouve très nettement le spectre du mésodiphénylanthracène simple (*n*). Ainsi, il apparaît bien que si les amines libres ne semblent plus posséder la structure anthracénique, ce fait doit être attribué, non pas à une modification du squelette de base, mais uniquement aux changements apportés à l'état mésomérique de la molécule, par la présence de l'atome d'azote. Pour retrouver la structure anthracénique, il faut faire appel à une action telle que la chlorhydratation, qui par le blocage du doublet libre de l'atome d'azote, supprime l'effet électromère de ce dernier. Ces constatations permettent d'expliquer, dans une certaine mesure, pourquoi les diphénylanthracènes diméthylaminés présentent quelques écarts par rapport aux corps du type normal.

Par ailleurs, les spectres des diphénylanthracènes diméthylaminés en 1 et en 2, présentent entre eux des différences notables. Il est intéressant de remarquer que celles-ci sont liées à la présence des fonctions amines libres. En effet, à l'état de chlorhydrates, on obtient, pour les deux produits, des spectres anthracéniques presque identiques.

Enfin, il faut signaler que l'enregistrement du spectre du diméthylamino-2 diphényl-9-10 anthracène a soulevé quelques difficultés. De nombreux échantillons de chloroforme en apparence purs mais conservés depuis un certain temps déjà, donnaient de ce produit des spectres brouillés par des raies parasites appartenant au chlorhydrate. Il s'est avéré souvent difficile d'avoir un solvant donnant le spectre normal, malgré la purification, aussi le spectre a-t-il été enregistré de préférence dans l'alcool.

Diméthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène (j) *(VII).* — Pour rendre plus facile le repérage de certaines bandes, l'enregistrement a été effectué de deux façons :

dans l'alcool à 0,05 g. par litre, dans le chloroforme à 0,5 g. par litre.

Il est apparu que la position des bandes était la même dans l'un ou l'autre de ces deux solvants, ce qui a facilité l'étude du spectre. Celui-ci comprend un groupe de quatre bandes (sommets à 4080, 3800, 3620 et 3450 Å) et une bande très large dont le sommet se situe à 2570 Å environ.

Diméthylamino-2 diphényl-9,10 anthracène (k) *(VIII).* — Le spectre a été obtenu dans l'alcool à trois concentrations différentes (0,5 g., 0,17 g., 0,05 g. par litre). On relève une large bande (sommet vers 4 300 Å), puis toute une série de bandes de largeur et d'intensité variables, dont les sommets se situent à 3 670, 3 490, 3 320, 3 160, 3 020, 2 760 Å, ainsi qu'une bande dont le sommet n'a pu être repéré, et dont la base, pour une épaisseur de solution de 3 mm., s'étend de 2 570 à 2 370 Å.

Chlorhydrates des diméthylamino-1 et 2 diphényl-9,10 anthracènes. — Les spectres de ces produits ont été enregistrés en dissolvant les amines libres à la concentration de 0,17 g. par litre, dans l'alcool à 10 o/o de ClH. Les résultats montrent que dans ces conditions, la concentration en HCl est suffisante, car les spectres sont purs et ne révèlent aucune raie parasite due aux amines libres. Les spectres de ces deux chlorhydrates ont des structures identiques. On y relève un groupe de quatre bandes, dont les sommets se placent :

pour l'isomère en 1 (*l*) (XXII), à 4 000, 3 760, 3 580 et 3 410 Å,
pour l'isomère en 2 (*m*) (XXV), à 3 970, 3 750, 3 570 et 3 360 Å,

puis une bande large dont le sommet se trouve :

pour l'isomère en 1 (*l*) (XXII), à 2 620 Å,
pour l'isomère en 2 (*m*) (XXV), à 2 610 Å.

Ainsi qu'il a déjà été dit, ces spectres sont très voisins de celui du diphénylanthracène simple (*n*), ce qui justifie les considérations sur la mésomérie de la molécule, dans le cas où la fonction amine est libre et dans le cas où elle est salifiée. Les spectres (*l*) et (*m*) ne présentent que quatre bandes, sur les cinq bandes caractéristiques qu'on rouve pour le diphénylanthracène simple à 3 900, 3 720, 3 510, 3 350, 3 190 Å.

Il est probable que la cinquième apparaîtrait, avec une concentration qui eût été à déterminer, s'il y avait eu lieu.

(*Travail réalisé au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France sous la direction de M. le Professeur* Dufraisse)

BIBLIOGRAPHIE

Références

(1) Ch. Dufraisse et A. Etienne. — *C. R.*, **201** (1935), 280.
(2) Ch. Dufraisse et L. Velluz. — *Bl.*, **9** (1942), 171.
(3) Ch. Dufraisse, R. Demuynck et A. Allais. — *C. R.*, **215** (1942), 487.
(4) Ch. Dufraisse, Chr. Pinazzi et J. Baget. — *C. R.*, **217** (1943), 375.
(5) Friedel et Crafts. — *C. R.*, **86** (1873), 1368.
(6) Ch. Dufraisse et A. Allais. — *Bl.* (5), **11** (1944), 531.
(7) British Dyestuffs Corp. — Brevet Français 645 999 ; *Z. B.*, **1** (1929), 1748.
(8) Hans Waldmann. — *J. Prakt. Chem.*, **150** (1938), 121.
(9) Haller et Guyot. — *Bl.* (3), **25** (1901), 169.
(10) Georg Wittig. — *Angew. Chem.*, **53** (1940), 241.
(11) Kniatowna. — *Bl.* (4), **35** (1924), 207.
(12) Baeyer et Co. — D. R. P., 136 777 ; *Z.*, **11** (1902), 1372.
(13) Staudinger et Kon. — *A.*, **384** (1911), 134.
(14) Pérard. — *Ann. Chim.* (9), **8** (1917), 61.
(15) Ch. Dufraisse et M. Gérard. — *Bl.* (5), **4** (1937), 2061.
(16) Haller et Guyot. — *Bl.* (3), **25** (1901), 206.
(17) Soc. Saint-Denis. — D. R. P., 108 837 ; *Z.*, **1** (1900), 1214.
(18) Strauss. — *A.*, **342** (1905), 238.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CO-DISTILLATION APPLICATION AU DOSAGE DES POLYOLS ET DE LA NICOTINE

Par Mme G. LIBMANN-MÉTAYER

INTRODUCTION

Parmi les très nombreuses méthodes de séparation et de dosage des polyols proposées jusqu'ici, il n'existe pas encore de méthode générale et pratique. Le but de notre travail a été de mettre au point une méthode purement physique permettant à la fois la séparation et le dosage de mélanges complexes de polyols. Une étude rapide sur la volatilité des polyols de poids moléculaire faible nous a vite amené à la conclusion qu'il était impossible de fonder une méthode de séparation et *a fortiori* de dosage des polyols sur leur plus ou moins grande volatilité. Nous avons alors pensé utiliser la distillation fractionnée comme méthode analytique rapide et sûre.

Mais il est des cas où la distillation directe ne peut séparer sélectivement deux corps qui ont des points d'ébullition voisins ou qui s'entraînent mutuellement. Aussi, il n'est pas surprenant que leur séparation soit très pénible par ce moyen. Ceci nous a conduit à penser qu'en utilisant un « entraîneur » convenablement choisi, nous pourrions par « co-distillation » de l'entraîneur et des polyols séparer sélectivement et doser divers polyols avec une précision suffisante.

Nous exposerons d'abord les méthodes générales de séparation et de dosage des polyols et les travaux faits sur leur volatilité. Puis, nous indiquerons le principe de notre méthode. L'appareillage primitivement employé décrit au *Codex*, **1**, 440, a dû être modifié afin d'obtenir des résultats plus précis.

Nous avons soumis les polyols suivants :

— Ethylèneglycol,
— Propylèneglycol,
— Triméthylèneglycol,
— Diéthylèneglycol,
— Glycérol,

à l'action des divers entraîneurs appartenant aux grandes classes de carbures de la Chimie Organique, c'est-à-dire : carbures aliphatiques, carbures aromatiques-cyclaniques et carbures terpéniques.

Les tableaux, les courbes que nous tracerons et où s'inscrira la cinétique de la réaction, montreront la spécificité et la rapidité de notre méthode, et comment la séparation d'un polyol d'un autre polyol ou d'autres composés organiques (érythritol, mannitol, sorbitol, quinitol, inositol) a pu facilement être réalisée.

Comme cette méthode nous a donné d'excellents résultats, nous avons pensé qu'une application intéressante de la co-distillation glycolique pourrait être faite : le dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine et dans le tabac. Nous avons noté que parmi les très nombreuses méthodes proposées, notre méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide et précise.

D'où le plan suivant :

Chapitre premier. — Examen des méthodes, volatilité.

Chapitre II. — Comportement des polyols à l'égard des carbures aliphatiques.

Chapitre III. — Comportement des polyols à l'égard des carbures aromatiques.

Chapitre IV. — Comportement des polyols à l'égard des carbures bicycliques.

Chapitre V. — Quelques applications de notre méthode.

Chapitre VI. — Application au dosage de la nicotine : Examen des méthodes, dosage de la nicotine dans le sulfate de la nicotine.

Chapitre VII. — Dosage de la nicotine dans le tabac.

CHAPITRE PREMIER

EXAMEN DES MÉTHODES

Dans de nombreux produits de parfumerie, de pharmacie, dans les eaux glycérineuses, les antigels, les lubrifiants, on se trouve en présence de divers polyols, tels que : éthylèneglycol, propylèneglycol, triméthylèneglycol, diéthylèneglycol et glycérol, en mélanges plus ou moins complexes associés, à des hexols, des sucres, des acides gras, des alcools, des composés minéraux. Souvent, on peut avoir besoin, soit de les isoler, soit de les doser. Des méthodes générales de dosage (13) ont été établies pour les espèces chimiquement pures, mais leurs applications aux divers produits commerciaux, contenant des impuretés, variables avec leur origine, ont fait l'objet de nombreuses discussions. Ces méthodes sont chimiques ou physiques. Nous allons exposer les principales d'entre elles et en discuter la spécificité.

A. — Méthodes chimiques. — Parmi les méthodes chimiques, il faut signaler celles fondées d'une part, sur l'oxydation des polyols ; d'autre part, sur leur acétylation, et enfin, la méthode à l'iodure d'isopropyle.

1) *Méthodes par oxydation.* — Citons l'oxydation du glycérol par l'eau de brome et les réactions colorées que donnent les produits d'oxydation du glycérol avec des solutions alcooliques de divers phénols (14).

R. Benedikt et Zsigmondy (2) dosent le glycérol dans une glycérine pure en l'oxydant par le permanganate de potassium en milieu fortement alcalin, à la température ordinaire suivant le schéma :

$$C_3H_8O_3 + 3O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

On termine le dosage en détruisant l'excès de permanganate par l'eau oxygénée, puis on titre l'acide oxalique par manganimétrie.

Cette méthode ne donne de bons résultats que s'il n'y a pas d'autres produits tels que des acides gras éthyléniques, des alcools, des sucres qui peuvent donner de l'acide oxalique par oxydation au permanganate. Les résultats ne concordent qu'à 1,5-2 o/o près.

O. Hehner (15) (voir aussi W. Steinfels (33)) oxydent le glycérol en solution acide par le bichromate de potassium, afin d'obtenir quantitativement de l'acide carbonique et de l'eau suivant l'équation :

$$2C_3H_8O_3 + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O.$$

On peut, si l'on se trouve en présence de glycérine pure, peser et mesurer le gaz carbonique dégagé comme l'ont proposé C. F. Cross, E. J. Bevan (5), L. Legler (19), S. Fachini et S. Somazzi (7) ou bien doser l'excès de bichromate après addition d'une solution acide d'iodure de potassium en le titrant par une solution titrée de thiosulfate.

Lorsqu'on dose le glycérol dans une glycérine pure, l'addition de carbonate d'argent et d'acétate de plomb n'élimine pas suffisamment toutes les impuretés. Si l'acide butyrique et l'acide acétique ne sont pas attaqués par le bichromate, les glycols, les alcools qui ne sont pas précipités par l'acétate de plomb sont comptés comme glycérine, tel est le cas du triméthylèneglycol.

C'est ainsi que S. Fachini et S. Somazzi ont utilisé la méthode au bichromate pour doser simultanément le glycérol et le triméthylèneglycol. En effet, le triméthylèneglycol existe presque toujours comme impureté oxydable dans les glycérines les plus pures. Il peut être oxydé suivant la réaction :

$$C_3H_6(OH)_2 + 8O \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

si l'on représente l'oxydation du glycérol suivant l'équation :

$$C_3H_5(OH)_3 + 7O \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O.$$

On voit qu'en se basant sur l'inégalité de la consommation d'oxygène et sur l'égalité de leur dégagement en gaz carbonique, on peut déterminer les quantités respectives de triméthylèneglycol et de glycérol présentes dans une glycérine. On calcule à partir de la quantité de gaz carbonique dégagée la quantité de bichromate correspondant à la glycérine apparente.

La différence entre cette valeur et la quantité réellement consommée (qui est plus grande) permet de trouver la quantité de bichromate ayant servi à l'oxydation du triméthylèneglycol. La différence d'action du bichromate sur ces deux polyols nous semble très faible et le dosage établi sur ces bases manque de précision et par là, de spécificité.

Poursuivant l'étude des méthodes d'oxydation, signalons les méthodes plus récentes : à l'iodomercurate de potassium, de P. Fleury et J. Marque (9) ; aux periodates alcalins de L. Malaprade (22), de P. Desnuelle (6) et de R. C. Reinke et E. N. Luce (28).

On sait que L. Malaprade a mis en évidence que l'acide periodique et plus rapidement les periodates alcalins oxydent d'une façon quantitative et irréversible les polyols pour donner de l'aldéhyde formique et de l'acide formique ; la réaction peut s'écrire :

$$CH_2OH - (CHOH)_n - CH_2OH + (n+1)IO_4H = (n+1)IO_3H + H_2O + 2H.CHO + (n)H - CO_2H.$$

P. Fleury et J. Lange (8) furent conduits à admettre comme conditions nécessaires à l'attaque des polyols par l'acide periodique, la présence de deux fonctions alcools contiguës. L'acide periodique coupe les chaînes hydrocarbonées entre deux — OH pourvu que ces deux fonctions soient en α l'une de l'autre. La réaction conduit au schéma suivant :

$$R.CH(OH) - CH(OH) - R' + IO_4Na \rightarrow R.CHO + R'CHO + H_2O + IO_3Na.$$

Le glycérol qui possède trois fonctions alcools contiguës va se comporter d'une façon particulière et nous aurons la réaction :

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 2IO_4Na \rightarrow 2\,H.CHO + H.COOH + 2IO_3Na + H_2O.$$

C'est ainsi que L. Malaprade dose le glycérol, en titrant l'acide formique formé en présence de thymol phtaléine; Desnuelle, lui, préfère la phénol phtaléine. D'autres auteurs, P. Fleury et J. Lange, dosent l'excès d'acide periodique par l'anhydride arsénieux :

$$2IO_4H + As_2O_3 \rightarrow IO_3H + As_2O_5.$$

Mais d'autres substances peuvent réduire l'acide periodique.

P. Desnuelle voulant donner plus de spécificité à la réaction dose les aldéhydes formés par des réactions colorimétriques qui leur sont particulières.

Le formol est dosé grâce à une application de la réaction de S. B. Schryver (32); l'acétaldehyde par une application de la réaction de C. Fromageot et P. Heitz (11).

En effet, l'éthylèneglycol donne par oxydation du formol, le propylèneglycol, de l'acétaldéhyde :

$$CH_2OHCH_2OH + IO_4Na \rightarrow 2H.CHO + IO_3Na + H_2O$$
$$CH_3CHOH - CH_2OH + IO_4Na \rightarrow H.CHO + CH_3CHO + IO_3Na + H_2O.$$

Le triméthylèneglycol que l'on rencontre souvent dans les eaux glycérineuses, les glycérines de fermentation et à dynamite est un β glycol. Il n'est donc pas oxydé. Le dosage des OH alcooliques totaux permet de le doser par différence. Ainsi, on peut doser ces polyols soit seuls, soit en mélanges. Cette méthode donne d'excellents résultats mais elle ne peut être appliquée telle quelle aux glycérines de fermentation qui renferment des sucres capables de troubler les dosages. La séparation des sucres est assez difficile (1) par voie chimique, seule la vapeur d'eau surchauffée à 280° entraîne le glycérol et permet une séparation, mais la méthode est difficile à employer. G. Hoepe et W. D. Treadwell (2), J. Courtois (3) détermi-

(1) M. Fatome, *Thèse Doctorat Université Pharmacie.* Paris (1935).
(2) G. Hoepe et W. D. Treadwell, *Helv. Chem. Acta*, 25 (1942), 353.
(3) J. Courtois, *Chim. analyt.* [2], 25 (1943), 2.

nent la teneur d'un mélange d'éthylèneglycol, de propylèneglycol et de glycérol. J. Courtois dose un mélange de propylèneglycol et de glycérol par oxydation periodique ; l'acide formique est titré par la soude $n/20$, l'excès d'acide periodique par As_2O_3 $n/10$; les aldéhydes par CNK, l'excès de cyanure est titré par une solution d'iode N/10. Plus récemment, R. C. Reinke et E. N. Luce ont dosé le propylèneglycol en présence d'éthylèneglycol en les oxydant par l'acide periodique. Le formol réagit avec une solution de glycocolle qui le bloque ; l'acétaldéhyde est déterminé par son composé d'addition bisulfité, on dose l'excès de bisulfite par l'iode ; les glycols totaux sont déterminés par les quantités d'acidité periodique utilisées.

Enfin, Benj. Warskowsky et Ph. J. Elving (35) terminent le dosage à l'acide periodique par polarographie.

2) *Méthodes par acétylation.* — R. Benedikt et Cantor (1), J. Lewkowitch (20) transforment quantitativement la glycérine en triacétine par l'anhydride acétique et l'acétate de soude ; ils déterminent l'indice de saponification de ce corps, le dosage du glycérol se réduit à un titrage alcalimétrique.

Cette méthode d'exécution plus délicate que les précédentes donne des résultats faibles ; elle ne peut être appliquée qu'à des mélanges où la glycérine dépasse 50 o/o. D'autre part, on dose non seulement les fonctions hydroxyles appartenant aux polyols, mais aussi celles des fonctions alcools. Ce qui ne permet pas de différencier certaines substances comme les polyglycérines moins volatiles que le glycérol.

L. V. Cocks et A. H. Salway (4) ont déterminé la relation entre l'indice d'acétyle et la densité d'un mélange : eau, glycérol, triméthylèneglycol.

Cette méthode ne paraît s'appliquer qu'à des milieux tels que la nitro-glycérine, car nous avons vu que dans les glycérines moins pures, se trouvent de nombreuses impuretés organiques ; celles-ci peuvent influencer sur le poids spécifique.

Afin d'avoir une orientation sommaire, on peut doser le triméthylèneglycol dans une glycérine brute par différence entre les résultats au bichromate et à l'acétine.

En effet :

$$1 \text{ mol. glycérol} + 3 \text{ mol. acide acétique} \rightarrow \text{ester} + H_2O$$
$$1 \text{ mol. triméthyl.} + 2 \text{ mol. acide acétique} \rightarrow \text{ester} + H_2O.$$

Le triméthylèneglycol compte pour 80,69 o/o de son poids calculé en glycérine par la méthode à l'acétine, et 138,3 o/o par la méthode au bichromate.

Cette méthode n'est que très approximative.

3) *Méthode à l'iodure d'isopropyle.* — On peut doser le glycérol par la méthode de Zeisel-Fanto (37) (voir aussi R. Willstätter et

A. Midinaveitia (36)). Le glycérol forme, avec une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique, un iodure d'isopropyle volatil.

Elle n'est pas aussi spécifique qu'on pourrait le souhaiter, car le triméthylèneglycol donne une petite quantité de diodopropane (29) qui gêne le dosage. Les combinaisons sulfurées, les alcools, les éthers-sels ou les éthers oxydes qui fournissent avec l'acide iodhydrique aqueux des iodures volatils, peuvent fausser les résultats.

B. — Méthodes physiques. — Les méthodes physiques les plus utilisées et les plus simples pour identifier les polyols, sont : l'indice de réfraction, la densité, le point d'ébullition. Ces méthodes ne sont pas spécifiques lorsqu'on a affaire à des mélanges de polyols. La simple distillation, comme nous l'avons nous-mêmes vérifié, n'est pas un moyen commode pour séparer, et *a fortiori* pour doser les polyols, leurs points d'ébullition étant voisins, il n'est pas surprenant que l'on ne puisse les séparer par ce moyen, et que l'on assiste à des entraînements mutuels. Diverses méthodes ont été proposées pour doser ces polyols.

On peut doser le glycérol dans une eau glycérineuse par « différence », c'est-à-dire, déterminer sa teneur en eau en plaçant une petite quantité d'échantillon dans une cloche à vide avec de l'acide sulfurique ou de l'anhydride phosphorique, comme desséchant, puis la teneur en matières non volatiles à 160°, l'eau et les matières non volatiles de la prise d'essai donnent la quantité de glycérine. Cette méthode est trop longue, car elle dure 4 jours. Elle donne, cependant, d'assez bons résultats.

La méthode dite « par extraction directe » est fréquemment employée pour le dosage du glycérol dans les crèmes. On procède de la façon suivante : on délaie la crème avec quelques centimètres cubes d'eau, on élimine les acides gras par addition de ClH, on les extrait à l'éther, puis les petites eaux sont neutralisées par la soude, on évapore à siccité. La glycérine est extraite par l'alcool à 95° ou absolu, on chasse l'alcool, on évapore au bain-marie à poids constant.

Le mélange eau-glycérol, porté au bain-marie, perd de l'eau ; sa concentration augmente; arrivées à un certain degré, les vapeurs de glycérol sont entraînées mécaniquement par l'eau résiduelle. Pour éviter les pertes par volatilisation, certains préconisent de terminer le dosage en évaporant dans le vide et à une basse température, ce qui est très long, ou bien d'arrêter l'évaporation de la masse lorsque celle-ci est à une concentration assez importante, de prendre la densité de la solution et de la comparer à celle du même volume d'eau, puis de se référer à une table de densités de mélange eau-glycérol établie empiriquement. On déduit alors la teneur en glycérol. La méthode n'est pas sélective, car l'éther ou le mélange éthéro-

alcoolique extrait des corps qui souillent la glycérine, et sont comptés pour de la glycérine.

Comme nous venons de le mentionner, le poids spécifique d'une solution glycérineuse dépend de sa teneur en eau et en polyols. C'est ainsi que C. A. Rojahn (30) a établi le dosage du triméthylèneglycol dans une nitroglycérine à partir du poids spécifique et de la teneur en eau, il a, comme l'ont fait L. V. Cocks et A. H. Salway (4), déterminé par la voie expérimentale et graphique les poids spécifiques des différents mélanges : glycérol, eau, triméthylèneglycol. Cette méthode, comme nous l'avons fait remarquer pour la méthode de L. V. Cocks et A. H. Salway n'est pas spécifique car elle présente les mêmes inconvénients.

Plus récemment, S. Fried, E. Bigg, B. H. Jeannings (10) ont proposé une nouvelle méthode de dosage du propylèneglycol et du triméthylèneglycol. La viscosité d'une solution aqueuse de polyols présente une relation régulière et définie avec la quantité de polyols présente dans la solution. On se réfère à des courbes, et par extrapolation, on connaît les quantités du glycol dans le mélange. Cette méthode rapide et précise ne peut pas cependant s'appliquer à des mélanges renfermant des impuretés minérales et organiques.

Enfin, M. Lecat (18) a étudié l'azéotropie des polyols au point de vue théorique sans en faire des applications pratiques. H. Lamprey, E. Sommer, A. D. Kiffer (17) ont étudié le cas particulier de l'éthylèneglycol dans un antigel, soit seul, soit en présence de polyols à point d'ébullition élevé. Ils isolent ce polyol par distillation avec du xylène, et l'identifient par ses propriétés physiques : densité, indice de réfraction.

L'isolement est quantitatif en l'absence d'autres antigels à point d'ébullition élevé; dans le cas contraire, cette distillation est suivie d'une série de « microfractionnements » afin de séparer la fraction du glycol que l'on désire identifier. La méthode n'est donc pas sélective lorsque l'on se trouve en présence d'un mélange de plusieurs polyols.

Ainsi les méthodes chimiques et physiques sont souvent laborieuses, voir même coûteuses; si intéressantes que soient ces méthodes, leur domaine d'application n'en reste pas moins limité.

Notre objectif initial était d'utiliser une méthode purement physique, pour obtenir à la fois la séparation et le dosage de mélanges complexes de polyols. Nos premières recherches furent basées sur la facilité qu'ont certains polyols de se volatiliser. Ces premiers essais, comme nous le verrons plus loin, portèrent sur des mélanges de corps purs, les résultats n'en furent pas satisfaisants. Nous avons alors orienté nos travaux sur l'entraînement sélectif au moyen d'entraîneurs variés (L. Palfray, S. Sabetay, G. Libmann (23)).

La méthode a été appliquée aux polyols suivants : éthylèneglycol, propylèneglycol, triméthylèneglycol, diéthylèneglycol, glycérol. Nous en exposons les résultats dans les chapitres qui vont suivre.

Volatilité

Les méthodes de dosage du glycérol dites par « différence » et par « extraction directe » présentent de nombreux inconvénients. Cependant nous avons étudié le comportement du glycérol porté à l'étuve à 100°-110°. Les pertes par volatilisation sont faibles. Nous avons voulu étudier celles des autres polyols placés dans les mêmes conditions, afin de voir s'il ne serait pas possible de séparer et de doser les polyols par ce moyen.

Mode opératoire. — Dans une capsule tarée, haute de 2 cm. et large de 4 cm., on pèse environ 3 g. de produit. On porte la capsule à l'étuve à 100°-110°, puis on la pèse toutes les heures après l'avoir laissé refroidir quelques minutes dans un dessiccateur à acide sulfurique.

a) *Cas d'un polyol.* — L'évaporation du propylèneglycol est totale en 3 heures, celle de l'éthylèneglycol l'est en 5 heures. En 7 heures le pourcentage de perte en poids est de : 70,3 pour le tryméthylèneglycol, 46,1 pour le diéthylèneglycol, 1,2 pour le glycérol.

On remarquera qu'au point de vue volatilité, les polyols peuvent se classer dans l'ordre suivant : propylèneglycol, éthylèneglycol, triméthylèneglycol, et enfin les polyols les moins volatils, diéthylèneglycol et glycérol.

Le glycérol étant un peu volatil, une séparation, basée sur cette méthode, semble difficile; l'expérience en effet devait confirmer cette prévision.

b) *Groupe de deux polyols.* — On prend des parties égales de chaque polyol (50 o/o en poids). Par exemple en 10 heures, un mélange glycérol et diéthylèneglycol perd 23,3 o/o en poids; de même un mélange glycérol et triméthylèneglycol perd 44,7 o/o, un mélange glycérol et propylèneglycol perd 53,53 o/o.

Ainsi le glycérol tout en étant entraîné au cours de l'évaporation retarde considérablement la volatilisation de tous les autres polyols.

c) *Groupe de trois polyols* (Voir tableau III).

Comme on le voit, la méthode est très longue, et en aucun cas on atteint une limite d'évaporation des polyols. Celle des glycols est relativement rapide. Celle de la glycérine, bien qu'étant lente, existe néanmoins. On ne peut donc employer ce procédé comme méthode de séparation sélective et *a fortiori* de dosage des polyols.

Ainsi, nos essais nous montrent clairement que d'une part le glycérol est trop volatil dans ces conditions, ce qui rend une séparation et un dosage impossibles, que d'autre part, il faudra diviser les polyols que nous étudierons, en deux groupes, comprenant : glycérol, diéthylèneglycol, et triméthylèneglycol, propylèneglycol, éthylèneglycol.

TABLEAU III

Prise d'essai	Perte en poids o/o au bout de :											
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	9 h. 30	12 h. 30	14 h.	15 h. 30	18 h. 30
Glycérol (30,4 o/o). Propylèneglycol (31 o/o). Glycol (32,6).	20,16	29,93	38,49	46,41	51,03	56,03	60.65	65,24	67,76	68,18		
Glycérol (37 o/o). Triméthylèneglycol (30,5 o/o). Glycol (32,5 o/o)	6,08	10,62	20,77	29,20	39,40	47,15	50,62	57,60	61,53	63,95	64,78	66,12
Glycérol (30 o/o). Diéthylèneglycol (38,89 o/o). Glycol (30,99 o/o)	5.5	20,2	24	27,4	32,9	39,5	42	50,88	67,8	70,51	76,7	
Glycérol (34,51 o/o). Propylèneglycol (31 o/o). Triméthylèneglycol (34,05 o/o) . .	3,7	10,86	19,01	25,88	29,07	34.1	40,95	48,71	50,94	52,76	54,61	
Glycérol (33 o/o). Propylèneglycol (33,18 o/o). Diethylèneglycol (33,81)	13,3	20,49	33,66	37,61	42,58	47,54	51,20	59,09	64,86	68,44	71,69	77,82
Glycérol (43,65 o/o). Triméthylèneglycol (29,01 o/o). Diéthylèneglycol (27,34 o/o) .	8,7	10,24	13,88	21,24	23,51	28,85	31,69	43,10	50	55,65	57,93	61,81

Les premiers, peu volatils, seront difficilement entraînables, alors que les autres très volatils, seront facilement entraînables, ce qui est en parfait accord avec leur point d'ébullition respectif.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLYOLS A L'ÉGARD DES CARBURES ALIPHATIQUES

a) Appareillage. — L'appareillage que nous avons utilisé consiste en un simple ballon muni d'un tube de « Dean et Stark » à robinet, comme celui décrit au *Codex* (1, 440), pour les dosages d'humidité. Nous avons perfectionné cet appareil en lui apportant les modifications qui nous ont paru nécessaires pour la conduite de notre travail.

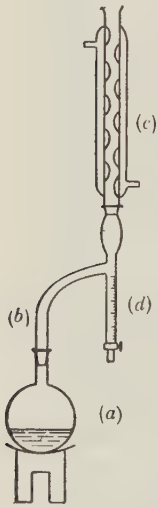


Fig. 1.

L'appareil (fig. 1) comprend : un ballon (*a*) de 250 cm³ muni d'un tube de « Dean et Stark » à robinet, dont le tube latéral (*b*) de capacité 7 à 10 cm³ est gradué au 1/10 ou au 1/20 de centimètre cube. Ce dernier est surmonté d'un réfrigérant à tube droit (*c*) ou mieux d'un réfrigérant spécial : tube droit, muni de cinq renfoncements du verre comme l'indique la figure 1. Ses dimensions sont les suivantes :

Diamètre int.	24 mm.
Longueur	30 cm.

On remarquera que les pointes Vigreux et les boules sont remplacées par des renfoncements, car les pointes Vigreux ont le défaut de retenir une partie du polyol sur leurs parois.

L'appareil comprend deux rodages, ce qui supprime les pertes causées par les bouchons de liège et les risques d'incendie, car les solvants que nous utilisons sont très volatils et inflammables.

Si l'on augmente la longueur (*d*) de la partie émergente, elle fonctionne comme séparateur. Si les points d'ébullition de deux polyols sont assez éloignés, on supprime l'entraînement mutuel et on arrête ainsi complètement le moins volatil, qui reflue dans le ballon. Seul le plus volatil est entraîné sélectivement. Si on diminue la partie émergente, on entraîne à son tour l'autre composant. La longueur du tube (*d*) adapté au ballon peut être augmentée grâce à des colonnes interchangeables : de longueur 14 cm., pour-

vues de rodages normalisés. Ces colonnes peuvent être également adaptées entre le réfrigérant et le tube latéral.

Les polyols que nous avons utilisés sont :

	Point d'ébullition	d	n_d
Ethylèneglycol $CH_2OH - CH_2OH$	$Eb_{15} = 97°$	$d^{17}_4 = 1,114$	$n_d^{17} = 1,4315$
Propylèneglycol $CH_3 - CHOH - CH_2OH$ . . .	$Eb_{15} = 88°$	$d^{17}_4 = 1,037$	$n_d^{17} = 1,4325$
Triméthylèneglycol $CH_2OH - CH_2 - CH_2OH$.	$Eb_{15} = 116°$	$d^{17}_4 = 1,057$	$n_d^{20} = 1,4386$
Diéthylèneglycol $(CH_2OH - CH_2)_2O$	$Eb_{17} = 137°$	$d^{17} = 1,132$	$n_d^{17} = 1,4482$
Glycérol $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$.	$Eb_5 = 168°$	$d^{15}_4 = 1,263$	$n_d^{17} = 1,4735$

b) Mode opératoire. — On mélange dans le ballon 80 à 100 cm³ de l'entraîneur choisi avec de petites quantités (2 à 3 g.) exactement pesées d'un ou plusieurs polyols. On porte à l'ébullition; les vapeurs condensées se rassemblent dans le tube latéral. Le polyol entraîné s'accumule au fur et à mesure au bas du tube latéral où il peut être mesuré par lecture de son volume. Lorsque le niveau du polyol semble ne plus varier, on lave le réfrigérant cinq à six fois avec 15 à 20 cm³ de l'entraîneur. L'entraînement ne doit être considéré comme terminé que lorsque le volume du polyol est constant. On agite le mélange avec une fine baguette de verre afin de faire tomber les gouttelettes de polyol fixées sur les parois du tube. On laisse reposer, on lit le volume et grâce au robinet on extrait le polyol. On peut le caractériser par ses propriétés physiques, en particulier par son indice de réfraction.

c) Comportement de divers polyols a l'égard d'entraîneurs appartenant a la série aliphatique. — 1) *Essais avec l'éther de pétrole.* — Nous avons utilisé les fractions d'éther de pétrole dont les points d'ébullition sont : 35°-55°, 60°-70°, 65°-70°, 70°-75°, 75°-80°.

Nous avons fait les essais avec l'eau, le glycol et le triméthylèneglycol.

L'eau n'est pas entraînée avec la fraction 35°-55°, mais l'est quantitativement en 7 heures par la fraction 60°-70°.

Le glycol nous a donné les résultats suivants :

Le glycol est entraîné partiellement par les fractions de point d'ébullition inférieur à 70° et quantitativement en 11 heures par la fraction 70°-75° et en 7 heures par la fraction 75°-80°.

Le triméthylèneglycol n'est pas entraîné au bout de 4 heures par

les fractions dont les points d'ébullition sont inférieurs à 75°, mais la fraction 75°-80° l'entraîne quantitativement en 12 heures.

Nous avons pensé pouvoir séparer le triméthylèneglycol de l'éthylèneglycol en employant les fractions de point d'ébullition inférieur à 75° et en interposant deux colonnes de 14 cm., ce qui porte la hauteur de colonne émergente à 42 cm.

Le glycol mélangé au triméthylèneglycol entraîne ce dernier pour la fraction 70°-75° qui nous paraissait la seule utilisable puisque l'entraînement du glycol est beaucoup trop lent avec les fractions inférieures à 70°.

Leur séparation par ce moyen est donc impossible. Un mélange de triméthylèneglycol et de propylèneglycol n'est pas entraîné avec la fraction 55°-60°.

En résumé, l'éther de pétrole ne présente guère d'intérêt. On aurait pu penser qu'une séparation du glycol, du triméthylèneglycol était possible avec des hauteurs variables de colonnes. Nous n'avons rien obtenu d'intéressant; d'autre part, son danger d'inflammabilité est tel qu'il est difficilement applicable dans la pratique. Nous avons alors choisi d'autres solvants. Parmi les dérivés halogénés qui ont retenu notre attention, citons le chloroforme et le trichloréthylène.

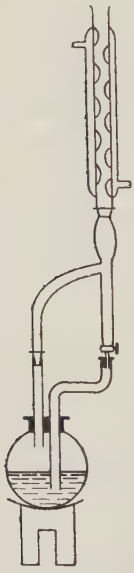


Fig. 1 *bis*.

2) *Essais avec le chloroforme.* — Comme la densité du chloroforme est plus élevée que celle des solvants employés jusqu'ici, nous avons légèrement modifié notre appareil de distillation (fig. 1 *bis*), afin que le polyol puisse s'accumuler à la partie supérieure du tube latéral sans être refloué dans le ballon. Un tube coudé relie la partie inférieure du tube latéral au ballon. En réglant le robinet, on peut maintenir le polyol à la partie supérieure du chloroforme et obtenir une distillation continue. Les premiers essais ont porté sur le glycol, et nous avons observé qu'il n'était pas entraîné par le chloroforme. Il en était de même pour les autres polyols.

On sait que le glycol et l'eau sont miscibles en toutes proportions, leur séparation par distillation directe est très difficile, car on ne peut enlever toute l'eau qu'en entraînant du glycol. En effet, il faut porter le mélange à 110° pour enlever l'eau complètement, ce qui entraîne une partie du glycol.

Nous avons essayé de serrer de plus en plus près les conditions qui conduisent à la séparation la plus complète possible de l'eau sans

entraîner le glycol. Nous avons pensé qu'une distillation du mélange en présence de chloroforme permettrait d'atteindre ce but.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons pris du chloroforme saturé d'eau auquel nous avons ajouté une quantité connue de glycol et d'eau. Nous avons mesuré la quantité d'eau entraînée et nous l'avons caractérisée par son indice de réfraction.

Quelles que soient les quantités d'eau et de glycol, mises en présence, le liquide recueilli présente souvent le même indice de réfraction. En appliquant la loi des mélanges, on connaît composition centésimale du mélange ; on en déduit la quantité de glycol et d'eau entraînée. Cette méthode donne de bons résultats à la condition que

Prise d'essai du glycol en g.	Quantité eau ajoutée en cm^3	Volume lu	n_d	Quantité glycol entraînée calculée d'après l'indice
0,9926	1	1,05	$n_d^{16} = 1,3415$	8,2 o/o
1,9977	2	2,1	$= 1,3385$	5,1 o/o
2,4922	2	2,05	$= 1,3375$	5,8 o/o
7,4943	2.5	2,55	$= 1,3385$	5,1 o/o
10,0334	0,5	0,55	$= 1,3425$	9,2 o/o
10,0334	1	1,05	$= 1,3385$	5,1 o/o
10,0334	2	2,1	$= 1,3385$	5,1 o/o
10,537	3	3,15	$= 1,3385$	5,1 o/o

la proportion d'eau soit faible, car la quantité de glycol entraînée est trop importante pour des mélanges renfermant plus de 50 o/o d'eau. On peut donc séparer l'eau d'un polyol par ce procédé.

3) *Essais avec le trichloréthylène*. Eb. 87°. — L'eau et le glycol sont entraînés quantitativement.

Le triméthylèneglycol n'est pas entraîné. Un mélange de glycol et de triméthylèneglycol n'est pas entraîné.

Le trichloréthylène ne présente donc pas d'intérêt pratique, puisqu'il n'est pas possible de séparer l'eau d'un polyol ou deux polyols entre eux.

Dans la série aliphatique, il faut donc retenir le chloroforme qui permet de séparer l'eau des polyols. On peut considérer cette séparation comme un début de dessiccation que l'on peut compléter en mettant ceux-ci dans un dessiccateur à vide sulfurique. Les pertes sont faibles s'il y a de faibles quantités d'eau, par rapport aux polyols. Dans ce cas, on peut doser l'eau avec une précision suffisante.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLYOLS A L'ÉGARD DES CARBURES AROMATIQUES ET CYCLANIQUES

Nous avons étudié parmi les carbures aromatiques, le benzène, le toluène, le xylène.

Parmi les carbures cyclaniques, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le diméthylcyclohexane.

Enfin parmi les carbures bicycliques appartenant à la série du naphtalène, nous avons choisi : la tétraline et la décaline.

A. — Benzène. Eb. 80°. — Les expériences ont été effectuées avec des produits absolument anhydres. La hauteur de la colonne émergente était de 14 puis de 28 cm. Nous avons étudié successivement le comportement de chaque polyol, soit seul, soit en mélange.

Le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le glycérol, ne sont pas entraînés par le benzène.

L'eau est entraînée quantitativement en 1 heure et le glycol en 40 heures est entraîné dans la proportion de 80 o/o.

Si l'eau est entraînée rapidement, le glycol par contre est entraîné trop lentement. Il était tout indiqué de voir si une séparation du glycol d'autres polyols, du propylèneglycol et du triméthylèneglycol, en particulier, était possible.

Le glycol associé à un autre polyol n'est pas entraîné, donc on ne peut séparer le glycol du propylèneglycol ou du triméthylèneglycol ; il nous restait à étudier le cas de l'eau et d'un polyol. Nous avons étudié celui de l'eau et du glycol, de l'eau et du glycérol. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Eau en cm³	Glycol en cm³	Temps en h.	Volume lu en cm³	n_d
2	1,3	2 h 30	2,5	$n_d^{17} = 1,3505$
2	1,15	1 h.45	2,2	$= 1,3469$
5	1,15	10 h.30	5,3	$= 1,3415$

Eau en cm³	Glycérol	Temps en h.	Volume lu en cm³	n_d
0.7	0.21	2 h.30	0,7	$n_d^{17} = 1,3371$

Si nous comparons ce tableau avec celui fourni par le chloroforme (voir chapitre précédent), on voit que le chloroforme donne de meilleurs résultats. La séparation de l'eau d'un autre polyol par le chloroforme est plus sélective, Cependant une correction est possible en tenant compte de l'indice de réfraction.

Si on a un mélange de trois, quatre, cinq polyols, le benzène n'entraîne aucun polyol ; si l'on ajoute de l'eau, celle-ci est entraînée et avec elle un peu des polyols comme nous l'avons vu précédemment. Le benzène ne présente aucun intérêt pratique; nous avons donc utilisé l'homologue supérieur du benzène, le toluène.

B. — Toluène. Eb. 110°-111°. — Nous avons étudié successivement chaque polyol comme précédemment.

1° *Cas d'un polyol.* — Le glycérol, le diéthylèneglycol, ne sont pas entraînés. 75 à 80 o/o de propylèneglycol et 5 o/o de triméthylèneglycol sont entraînés, quelle que soit la hauteur de la colonne utilisée. Seul, le glycol est entraîné quantitativement en 7 heures.

2° *Cas de deux polyols ou d'un polyol ou de l'eau.* — Comme le triméthylèneglycol n'est que partiellement entraîné nous avons essayé de séparer le glycol du triméthylèneglycol qui ont des points d'ébullition très voisins, et de ce fait s'entraînent mutuellement par distillation directe. Nous avons pensé que des longueurs variables de colonnes pourraient réaliser une séparation sélective de ces deux polyols.

La séparation du glycol, du triméthylèneglycol est impossible car même avec une colonne de 60 cm., le glycol entraîne du triméthylèneglycol. Nous avons en effet remarqué que le glycol entraîne facilement le triméthylèneglycol, si à une quantité donnée de triméthylèneglycol on ajoute des quantités croissantes de glycol, le triméthylèneglycol est entraîné quantitativement. Il en est de même pour la séparation du glycol, du propylèneglycol. Le glycol entraîne également le propylèneglycol. Il favorise l'entraînement de ces deux polyols, seul le cas d'un mélange de glycol et de diéthylèneglycol ou de glycérol est à retenir car dans ce cas le glycol est séparé sélectivement.

Mais nous n'avons pas poursuivi nos recherches, car le cyclohexane nous a donné, comme nous le verrons plus loin, des résultats plus satisfaisants.

3° *Cas de plusieurs polyols.* — On peut séparer le glycol du diéthylèneglycol et du glycérol, la séparation est sélective et quantitative.

Comme nous avons trouvé que le toluène pouvait être employé pour un nombre de cas très limités, nous avons préféré étudier d'autres entraîneurs, et nous avons choisi le xylène que préconisent H. Lamprey, E. Sommer, A. D. Kiffer (17), pour le dosage de l'éthylèneglycol dans un antigel.

C. — Xylène (Xylène commercial). Eb. 130°. — Nous avons étudié systématiquement le comportement de chaque polyol déjà cité.

1° *Cas d'un polyol.* — Le glycérol et le diéthylèneglycol ne sont pas entraînés. Le triméthylèneglycol est partiellement entraîné; le propylèneglycol, le glycol sont entraînés quantitativement alors que le toluène n'entraîne que partiellement le propylèneglycol et le triméthylèneglycol.

Dès lors, il était intéressant d'étudier le cas d'un mélange de deux polyols, et en particulier celui du glycol, du propylèneglycol, du triméthylèneglycol associés au diéthylèneglycol ou au glycérol.

2° *Groupe de deux polyols, ou d'un polyol et de l'eau :*

	Prise essai en cm³	Volume théorique	Volume lu	n_d
Glycol . . . . Glycérol . . .	0,8 0,8	0,8	1	$n_d^{17} = 1,4485$
Glycérol . . . Glycol	0,8 0,97	0,97	1,1	$n_d^{17} = 1,4455$
Propylèneglycol . Glycérol . . .	2,3 1,9	2,3	2,8	$n_d^{17} = 1,4495$
Glycol . . . . Diéthylèneglycol.	1,27 1,64	1,27	1,5	$n_d^{17} = 1,4425$
Propylèneglycol . Diéthylèneglycol.	0,81 0,85	0,81	0,85	$n_d^{15} = 1,4405$
Triméthylèneglycol . . . . Glycérol . . .	0,52 4,20	0,52	0,70	$n_d^{17} = 1,4552$

Comme l'indique l'indice de réfraction du mélange recueilli, le glycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol entraînent le glycérol et le diéthylèneglycol. On ne peut donc séparer sélectivement les trois premiers polyols des deux derniers.

Ils ne peuvent être séparés et dosés quantitativement qu'en l'absence d'autres polyols à points d'ébullition élevés, comme l'ont déjà remarqué H. Lamprey, E. Sommer et A. D. Kiffer (17).

De même, la séparation de l'eau des polyols par le xylène n'est pas sélective, l'eau entraîne toujours une partie du polyol.

En résumé, le benzène n'entraîne pas le glycol quantitativement, le toluène l'entraîne quantitativement, mais n'entraîne que partiellement le propylèneglycol et le triméthylèneglycol. Le xylène entraîne quantitativement deux de ces trois polyols, mais leur séparation des autres polyols à points d'ébullition élevé est impossible. Ayant constaté que le meilleur entraîneur parmi les carbures étudiés était celui dont le point d'ébullition était le plus élevé, il était tout indiqué pour nous de voir si les carbures hydrogénés correspondants n'auraient pas une action plus efficace. C'est pourquoi nous avons successivement étudié : le cyclohexane, le méthyl-cyclohexane et le diméthyl-cyclohexane.

A. — Cyclohexane. Eb. 80°5.

Nous avons étudié systématiquement le comportement de chaque polyol à l'égard de cet entraîneur.

1° Cas d'un polyol et de l'eau. — Le diéthylèneglycol et le glycérol ne sont pas entraînés quelle que soit la longueur de la colonne utilisée et la durée de chauffage. Par contre, le glycol, le propylèneglycol et le triméthylèneglycol, ainsi que l'eau sont entraînés quantitativement, et ceci quelle que soit la hauteur de la colonne.

	Hauteur colonne	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de : 10′	20′	30′	45′	60′	120′	240′	300′	420′	600′	660′
Glycol	14 cm	0,82	0,2	0,3	0,5	0,65	0,8	0,8	—	—	—	—	—
	14	3,01	—	—	—	—	1,5	—	—	3,05	—	—	—
	23	4,46	—	—	—	—	—	—	—	4,5	—	—	—
	50	1,75	—	—	—	—	—	0,4	—	1,1	—	1,7	1,75
Propylène-glycol	14	0,8	0,1	0,4	0,5	0,75	0,8	0,85	—	—	—	—	—
	23	4,75	—	—	—	—	2	3,2	4,2	—	4,8		
	23	1,77	—	—	—	—	0,8	1,4	1,8	1,8	—	—	—
Triméthylène-glycol	23	4,63						3	3,8	4,58	4,58		
Eau	14	5					5	5					
	23	2				2,2							

Pour entraîner le propylèneglycol, nous préférons employer une colonne de 23 cm, car l'indice de réfraction du polyol entraîné est de : $n_d^{17} = 1{,}4315$ au lieu de $n_d^{17} = 1{,}4332$, ce qui indique qu'une petite quantité de cyclohexane est dissoute dans le propylèneglycol, le volume lu est légèrement supérieur au volume théorique. Si l'on évapore le cyclohexane, on augmente l'indice de réfraction $n_d^{17} = 1{,}4332$. Toutes les expériences avec le propylèneglycol ont été effectuées de préférence avec une colonne de 23 cm.

2° Groupe de deux polyols. — a) *Cas d'un polyol entraîné par le cyclohexane et d'un autre polyol non entraîné.* — 1) Mélange de glycérol et d'un autre polyol.

Le tableau ci-après rend compte des résultats.

On voit que le glycol, le triméthylèneglycol, le propylèneglycol sont séparés quantitativement et sélectivement du glycérol. L'eau peut être séparée du glycérol, nos résultats se rapprochent de ceux obtenus avec le benzène.

Nous remarquons, néanmoins, que le triméthylèneglycol n'est pas entraîné quantitativement en présence de proportions importantes de glycérol. On peut rapprocher ces résultats du fait que l'entraînement par le cyclohexane du glycol, du propylèneglycol, du triméthylèneglycol est ralenti par la présence du glycérol. La courbe ci-dessous

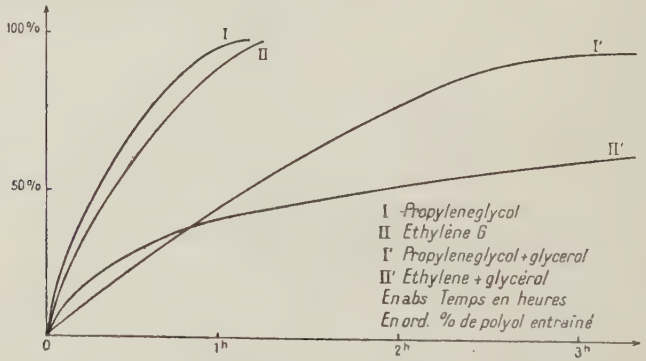


Fig. 2. — Ralentissement du passage des polyols en présence de glycérol.

donne le pourcentage de polyol entraîné en fonction du temps dans le cas où les polyols sont seuls, ou dans le cas où ils sont en présence de glycérol. Comme on le voit, le ralentissement est particulièrement accusé pour le triméthylèneglycol (tableau page suivante).

On peut penser qu'une partie du triméthylèneglycol est retenue par le glycérol, s'il se trouve en présence de fortes quantités de gly-

	Prise d'essai en cm³	Vol. théorique	Volume lu au bout de : 1/2 h.	1 h.	1 h. 30	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h. 30	7 h. 30	10 h.	N_D
Glycol	2,17	2,17	0,7	0,9		1,1	1,4	1,7	1,9	2,2	2,25		$N_D^{17} = 1,4312$
Glycérol	0,80												
Glycol	0,28	0,28	0,10	0,25		0,25							$N_D^{17} = 1,4315$
Glycérol	0,80												
Glycol	1,31	1,31	0,15	0,35		0,55	0,9		1,1		1,35		$N_D^{17} = 1,4315$
Glycérol	0,37												
Propylèneglycol . .	1,17	1,17	0,7	1	1,1	1,2	1,21						$N_D^{17} = 1,4322$
Glycérol	0,37												
Propylèneglycol . .	0,50	0,50	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5						$N_D^{17} = 1,4322$
Glycérol	0,94												
Propylèneglycol . .	0,72	0,72		0,3	0,7		0,8	0,8					$N_D^{17} = 1,4325$
Glycérol	0,43												
Propylèneglycol . .	1,15	1,15		0,45		0,9		1,1					$N_D^{17} = 1,4325$
Glycérol	1,22												
Triméthylèneglycol.	1,15	1,15				0,3	0,4	0,7	0,8	0,85		1,1	$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,37												
Triméthylèneglycol.	0,63	0,63		0,1		0,2		0,55	0,6				$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,25												
Triméthylèneglycol.	0,33	0,33	0,15	0,10	0,15	0,2	0,25	0,35					$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,6												
Triméthylèneglycol.	0,29	0,29				0,1				0,15			$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,96												
Triméthylèneglycol.	1	1		0,1		0,3				0,7	0,8	0,8	$N_D = 1,4395$
Glycérol	3,96												
Eau.	1	1	0,4	1									$N_D^{17} = 1,3370$
Glycérol	2,77												

cérol ; c'est pourquoi la séparation n'est pas quantitative. On verra par contre que l'homologue supérieur du cyclohexane, le méthylcyclohexane entraîne quantitativement le triméthylèneglycol et un peu de glycérol.

2) Cas d'un mélange de diéthylèneglycol et d'un polyol entraînable. — Nous pensions pouvoir séparer plus rapidement le glycol du diéthylèneglycol en employant une colonne de 14 cm. Or, dans ce cas, le glycol entraîne un peu de diéthylèneglycol. En effet, nous avons obtenu les résultats suivants :

Glycol : prise d'essai en cm³	0,4	0,9	2,3	3,35
Diéthylèneglycol : prise d'essai en cm³ .	0,44	0,72	1,22	1,60
Volume lu en cm³	0,6	1,9	2,7	3,7

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé qu'en augmentant la longueur de la colonne, le diéthylèneglycol ne serait pas entraîné. L'expérience nous a montré que l'adjonction d'une colonne de 14 cm. déjà décrite, permet l'entraînement quantitatif du glycol et une séparation sélective du diéthylèneglycol. Voici les résultats obtenus :

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de :						n_d
			1 h.	2 h. 30	5 h.	5 h. 30	8 h.	10 h.	
Glycol . . .	1,45	1,45	0,1	0,55	1,2	1,3	1,4	1,4	$n_d^{17} = 1,4315$
Diéthylèneglycol . . .	0,54								
Glycol . . .	1,41	1,41	0,15	0,5	1,1	1,3	1,4	1,4	$n_d^{17} = 1,4315$
Diéthylèneglycol . . .	0,81								

L'expérience nous a montré qu'une colonne de 23 cm. permettait une séparation sélective du glycol, du diéthylèneglycol.

Le propylèneglycol est rapidement séparé du diéthylèneglycol comme l'indiquent nos résultats.

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 1 h.	2 h.	2 h. 30	n_d
Propylèneglycol . .	1,18	1,18	0,5	0,8	1,2	$n_d^{17} = 1{,}4325$
Diéthylèneglycol . .	1,02					
Propylèneglycol . .	0,68	0,68	0,5	0,7	0,7	$n_d^{17} = 1{,}4325$
Diéthylèneglycol . .	1					

Enfin, le triméthylèneglycol est séparé quantitativement du diéthylèneglycol quelles que soient les quantités de diéthylèneglycol que l'on ajoute au triméthylèneglycol :

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	8 h.	n_d
Triméthylène-glycol . .	0,58	0,58	0,15		0,3		0,5		0,6	$n_{17}^d = 1{,}4395$
Diéthylèneglycol . . .	2,77									
Triméthylène-glycol . .	1,95	1,95	0,8	1,1		1,6		1,8	2	$n_{17}^d = 1{,}4395$
Diéthylèneglycol . . .	0,76	1,9								

Dans le cas du mélange triméthylèneglycol-diéthylèneglycol, il ne se présente donc pas de phénomène semblable à celui que nous avons observé pour le mélange triméthylèneglycol-glycérol.

Ainsi, le glycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol peuvent être séparés sélectivement et quantitativement du diéthylèneglycol. Il faut noter cependant un ralentissement de leur entraînement, mais celui-ci est moindre que dans le cas des mélanges de ces polyols avec le glycérol.

b) *Cas de deux polyols entraînables par le cyclohexane.* — On a pensé que deux polyols séparément entraînables par le cyclohexane

devaient l'être également lorsqu'ils étaient mélangés. L'expérience a pleinement confirmé cette façon de voir. Aussi nous n'insisterons pas sur ce fait. Nous pouvons dire que : « *Lorsqu'un mélange est composé de deux ou trois polyols tels que : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, ces polyols sont entraînés quantitativement par le cyclohexane* ».

L'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol étant entraînés plus ou moins rapidement, nous avons pensé qu'en augmentant la hauteur de la colonne émergente, nous pourrions séparer le glycol du triméthylèneglycol ou du propylèneglycol. Quelle que soit la hauteur de la colonne que nous avons utilisée (28, 45 et 60 cm.) le triméthylèneglycol et le propylèneglycol sont entraînés avec le glycol. Nous n'avons pas poursuivi les expériences puisque leur séparation s'est révélée impossible par cette voie.

c) *Cas de deux polyols non entraînables par le cyclohexane.* — On sait que le glycérol et le diéthylèneglycol ne sont pas entraînés par le cyclohexane. On peut donc penser, *a priori*, qu'ils ne le seront pas, si on les associe. Cette manière de voir a été confirmée par l'expérience qui a montré qu'en fait aucun entraînement n'avait lieu.

3° Groupe de trois polyols. — a) *Cas d'un mélange contenant un seul polyol non entraînable.* — D'après ce qui précède, on peut penser que les polyols entraînés séparément, le seront aussi dans ce cas. C'est ce que confirme l'expérience. On voit par le tableau suivant que seuls le glycol et le propylèneglycol sont entraînés et qu'il n'y a pas co-entraînement de diéthylèneglycol, ou du glycérol.

	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu au bout de :				
			1 h.	2 h.	3 h. 30	7 h.	10 h.
Glycol Propylèneglycol Diéthylèneglycol	0,82 0,75 0,80	1,57	0,5	1,05	1,35	1,55	1,6
Glycol Propylèneglycol Glycérol	0,95 0,66 0,42	1,61	0,75	0,9	1,4	1,6	1,6
Glycol Triméthylèneglycol Glycérol	0,71 0,60 0,55	1,31	0,5	0,9	1,3	1,3	

b) *Cas d'un mélange de trois polyols contenant deux polyols non entraînables.* — L'entraînement du troisième polyol est quantitatif et sélectif. Si on a des mélanges de glycol, diéthylèneglycol et glycérol, on devra utiliser une colonne de 23 cm. car le glycérol n'empêche pas l'entraînement déjà signalé du diéthylèneglycol par le glycol.

	Hauteur de colonne	Prise d'essai en cm³	Vol théor.	Volume lu au bout de : 1 h.	2 h.	4 h.	6 h.	8 h.	n_D
Glycol . . .		1,15							
Diéthylène G..	14 cm.	0,83	1,15	0,6		1,1	1,35	1,4	$n_D^{17} = 1,4360$
Glycérol . .		0,66							
Glycol . . .		0,91							
Diéthylène G..	23 cm.	0,75	0,91	0,5	0,9	0,9			$n_D^{17} = 1,4315$
Glycérol . .		0,17							
Glycol . . .		0,64							
Diéthylène G..	23 cm.	0,70	0,64		0,3	0,6	0,65		$n_D^{17} = 1,4315$
Glycérol . .		0,55							

Le propylène et le triméthylèneglycol se séparent très aisément du glycérol et du diéthylèneglycol comme le prouve le tableau ci-dessous:

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 1 h.	2 h. 30	4 h.	7 h. 30	11 h. 30	17 h.	n_D
Propylène G. . .	0,88								
Diéthylène G.. .	0,65	0,88	0,5	0,8	0,9				$n_D^{18} = 1,4321$
Glycérol G. . .	0,54								
Triméthylène G..	1,10								
Diéthylène G.. .	0,86	1,1		0,5	0,6	0,8	1	1,1	$n_D^{15,5} = 1,4405$

c) *Cas d'un mélange de trois polyols entraînables par le cyclohexane.* — Ces trois polyols sont entraînés quantitativement.

4° Groupe de plusieurs polyols. — Dans tous les cas étudiés, nous avons constaté que l'eau, l'éthylèneglycol, le propylène et le tri-

méthylèneglycol sont entraînés par le cyclohexane, alors que le diéthylèneglycol et le glycérol ne le sont pas. Nous avons fait quelques mélanges de ces polyols et nous avons obtenu les résultats suivants :

	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu au bout de :				
			1 h.	2 h. 30	5 h.	8 h.	10 h.
Ethylène G. . . Propylène G. . . Triméthylène G.. Eau	1,88 2,03 1,28 2	7,19	2,8	6,6	6,9	7	
Ethylène G. . . Propylène G. . . Triméthylène G.. Diéthylène G.. .	0,55 0,49 0,64 1,4	1,68	0,4	0,7	1,1	1,5	1,7
Triméthylène G.. Propylène G. . . Glycérol . . .	0,76 0,90 0,73	1,66	0,2	0,9	1,4	1,6	1,62
Ethylèneglycol . Propylène G. . . Triméthylène G.. Diéthylène G.. . Glycérol . .	0,6 0,57 0,6 0,51 0,49	1,77	0,7	1,4	1,7	1,75	1,75

Ainsi le cyclohexane permet de diviser un mélange de cinq polyols en deux groupes :

les polyols entraînables : éthylèneglycol, propylène et triméthylèneglycol ;

les polyols non entraînables : diéthylèneglycol et glycérol.

Notre méthode peut rendre de grands services pour la recherche des succédanés de la glycérine (éthylène-propylène-triméthylèneglycol) qui lui sont parfois frauduleusement ajoutés.

La précision de nos résultats est de l'ordre de 1-2 o/o.

La méthode est rapide et permet des dosages en séries.

Le triméthylèneglycol n'est pas totalement entraîné s'il existe, dans une proportion inférieure à 30 o/o par rapport à celle du glycérol. Nous avons pensé que l'homologue supérieur du cyclohexane entraînerait peut-être le triméthylèneglycol quantitativement et sélectivement en présence de glycérol car l'étude des carbures aromati-

ques nous a montré que l'homologue supérieur du benzène était meilleur entraîneur que le benzène. C'est pourquoi, nous avons fait des essais avec le méthylcyclohexane.

B. — Méthylcyclohexane. Eb. 101°.

Nous avons étudié le comportement de chaque polyol, en fonction du temps.

1° Cas d'un polyol :

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de : 1/2 h.	1 h.	1 h. 30	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	13 h.	18 h.	25 h.
Ethylèneglycol	0,89	0,3	0,6	0,8	0,8	0,85							
Propylène G.	0,96	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9							
Triméthylène G.	0,67		0,4		0,6	0,65							
Diéthylène G	0,99						0,15			0,2	0,25	0,35	0,4
Glycérol	1,36							0,1	0,25		0,3		

Comme on le voit, l'entraînement du glycol, du propylèneglycol et du triméthylèneglycol est plus rapide qu'avec le cyclohexane. S'il est meilleur entraîneur, il faut supposer que la séparation des polyols

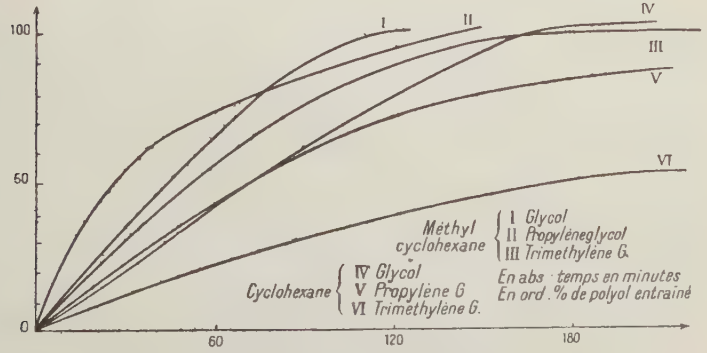


Fig. 3 — Passage des polyols en fonction du temps.

entre eux ne sera pas sélective. On constate, en effet, que le diéthylèneglycol est entraîné partiellement par le méthylcyclohexane et que le glycérol commence à être entraîné après 5 heures de chauffage.

2° Groupe de deux polyols :

	Prise d'essai en cm³	Vol. lu au bout de 1 h.	n_D^{18}	Vol. lu au bout de 2 h.	n_D^{18}	Vol. lu au bout de 3 h.	n_D
Ethylèneglycol . . .	1,44						
Glycérol	1,38	0,73	1,4309	1,4	1,4330	1,5	1,4490

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de :							n_D^{17}
		1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.	9 h.	12 h.	
Triméthylèneglycol .	1								
Glycérol	7,9	0,2	0,7	0,75	0,8	1			1,4392

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de :							n_D^{17}
		1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.	9 h.	12 h	
Triméthylène G. .	1,86	0,2	0,5	0,9	1,2	1,6	1,85		1,4395
Glycérol. . . .	7,9	5							
Triméthylène G. .	3,34	1	2,2	2,5	2,8		3,6	4	1,4469
Glycérol. . . .	7,9								
Triméthylène G. .	1,23			1,2		1,25			1,4410
Glycérol. . . .	0,76								

Ainsi, la séparation du glycol, et *a fortiori* celle du propylèneglycol, est impossible, car l'indice de réfraction croît avec le temps, et par conséquent, la quantité de glycérol entraîné croît elle aussi.

Quant à la séparation du triméthylèneglycol, du glycérol, on peut dire qu'elle est sélective si les quantités en poids de triméthylèneglycol, par rapport au glycérol, sont inférieures à 30 o/o. En prenant l'indice de réfraction et en se référant à une table d'indice et de den-

sité du mélange triméthylèneglycol-glycérol en fonction de la teneur en glycérol, on peut faire la correction au volume lu si l'indice de réfraction est supérieur à celui du triméthylèneglycol pur.

Dans tous les cas où il faut prolonger les expériences plus de 7 heures, le glycérol est entraîné. En arrêtant les expériences après 8 ou 9 heures de chauffage, on peut dire que s'il est en faible proportion, le triméthylèneglycol est quantitativement et sélectivement entraîné. On peut recueillir le polyol qui s'est accumulé au fond du tube latéral, en prolongeant le chauffage on remarque que le liquide recueilli n'est plus du triméthylèneglycol mais du glycérol, car il y a brusque augmentation de l'indice de réfraction.

Par notre procédé on peut ainsi obtenir des glycérines exemptes de triméthylèneglycol qui sont particulièrement recherchées pour la préparation des glycérines à dynamite, car le mélange triméthylèneglycol-glycérol est inapte tel quel à la fabrication de cet explosif. Le méthylcyclohexane peut donc rendre des services dans ce domaine.

Si l'on veut séparer le triméthylèneglycol du glycérol lorsque la teneur en triméthylèneglycol est supérieure à 20 o/o, on peut utiliser le méthylcyclohexane, en ayant soin de prélever du liquide entraîné toutes les heures et de noter l'indice de réfraction. Une brusque augmentation de l'indice de réfraction indique que le glycérol a commencé à être entraîné. Pour le dosage, il faut faire la correction que nous avons signalée plus haut.

Afin de compléter l'étude de la série cyclanique, nous avons étudié le diméthylcyclohexane.

C. — Diméthylcyclohexane. Eb. 120°-124°.

Tous les polyols sont entraînés par ce carbure, mais le glycérol est entraîné quantitativement en 16 heures.

Certains produits de parfumerie, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, renferment des polyols dont le glycérol, en particulier. Les entraîneurs ordinaires cités jusqu'ici se sont montrés inefficaces, outre la rareté de ces produits, l'entraînement est trop long. Nous avons jugé utile de chercher si un carbure à point d'ébullition plus élevé que le diméthylcyclohexane ne pourrait pas nous donner satisfaction. C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier les carbures bicycliques de la série du naphtalène. Nous n'avons pu utiliser le naphtalène, car il est solide (fusion : 63°). Le méthylnaphtalène est un corps très rare, son application est donc limitée. Nous nous sommes adressés aux dérivés hydrogénés du naphtalène, tels que la tétraline et la décaline.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLYOLS A L'ÉGARD DES CARBURES BICYCLIQUES

A. — Tétraline. Eb. 204°-206°.

L'éthylèneglycol, le propylèneglycol et le triméthylèneglycol sont entraînés quantitativement par la tétraline. Leur étude ne présente plus guère d'intérêt, puisque nous avons trouvé que certains entraîneurs pouvaient nous convenir. Nous avons donc étudié particulièrement le comportement des deux polyols, dont l'entraînement s'est révélé très lent jusqu'ici : le diéthylèneglycol et le glycérol.

	Prise d'essai	Volume lu au bout de :					
		15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	120 min.	180 min.
Glycérol . .	1,03	0,55	0,75	0,85	0,87	1	
Diéthylène G..	0,94	0,15		0,2	0,45	0,5	0,65
Glycérol . .	0,88	0,25	0,75	0,85	0,87		

Ainsi, comme nous le supposions, le diéthylèneglycol et le glycérol sont entraînés quantitativement et plus rapidement qu'avec le diméthylcyclohexane. Mais nous remarquons que, contrairement à ce que nous avons observé dans les expériences précédentes, le diéthylèneglycol est plus difficilement entraîné que le glycérol. Afin d'améliorer nos résultats, nous avons pensé que la décaline serait plus efficace que la tétraline, nos expériences nous ayant montré que les carbures hydrogénés étaient meilleurs entraîneurs que les carbures non hydrogénés correspondants.

B. — Décaline. Eb. 187°-188°.

Nous avons étudié le comportement du diéthylèneglycol et du glycérol afin de comparer l'action de la décaline à celle de la tétraline.

1° *Cas d'un polyol et de l'eau :*

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de :				$\frac{\Delta E}{E}$
		10 min.	15 min.	30 min.	60 min.	
Triméthylèneglycol .	1	0,7	—	1		0
Diéthylèneglycol .	1,04	0,7	—	0,85	1,05	+ 0,96
Glycérol	0,86	0,65	0,85	—	—	— 1,1
Eau	1	0,5	1			0

Le diéthylèneglycol et le glycérol sont entraînés quantitativement et plus rapidement qu'avec la tétraline. Cependant, l'expérience nous montre que le diéthylèneglycol est entraîné plus lentement que le glycérol. La décaline présente le grand avantage sur tous les autres entraîneurs employés jusqu'ici de ne pas mouiller le verre. Aussi, nos résultats sont à 1 o/o près, environ.

2° *Groupe de plusieurs polyols :*

	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu au bout de :						$\frac{\Delta E}{E}$
			10 m.	20 m.	40 m.	60 m.	120 m.	180 m.	
Glycérol . . .	1,60								
Triméthylèneglycol	0,88								
Eau	0,09	2,57	1,4	1,6	2,1	2,15	2,4	2,55	— 0,8
Glycol	0,65								
Propylèneglycol .	0,70								
Diéthylène G.. .	0,59	2,46	2	2,1	2,25	2,45			— 0,4
Glycérol . . .	0,52								
Glycol	0,61								
Triméthylène G..	0,67								
Diéthylène G.. .	0,58	2,48	0,8	1,6	2,1	2,5			+ 0,8
Glycérol . . .	0,53								
Glycol	0,53								
Propylène G. . .	0,57								
Triméthylène G..	0,54	2,58	2	2,4	2,6				+ 0,7
Diéthylène G.. .	0,50								
Glycérol . . .	0,44								

Comme on le voit, les erreurs d'expériences sont très faibles, puisque nos résultats sont à 0,5-1 o/o. Sachant que le cyclohexane permet de séparer deux polyols sur quatre pour les deux mélanges du centre de ce tableau, on peut déduire des densités et indices de réfraction les pourcentages de chacun des composants. Une application pratique de notre méthode a été faite sur des produits renfermant des mélanges de ces polyols associés à un excipient. Nous indiquerons les résultats dans le chapitre suivant.

Certains produits renferment des mélanges de polyols, de polyols et d'eau, de polyols auxquels se trouvent associés des polyols à poids moléculaire plus élevé ou des sucres proprement dits. On a souvent à doser le glycérol dans les glycérines de fermentation contenant du dextrose. Nous avons pensé que la décaline permettrait de séparer les polyols des alcools à poids moléculaire élevé et des sucres.

Nous avons trouvé que le $(d + l)$ érythritol P. F. 72° est entraîné quantitativement par la décaline. Le produit entraîné est essoré ; son point de fusion reste inchangé.

Le $(d + l)$ arabitol P. F. 102° forme une matière résineuse qui ne paraît être que partiellement entraînée. Comme nous ne disposions que d'une faible quantité de matière, nous ne pouvons donner une conclusion rigoureuse (1).

Le *d*.mannitol F : 165°5 n'est pas entraîné par la décaline.

Le *d*.sorbitol F : 162° n'est pas entraîné par la décaline.

L'inositol F : 226° n'est pas entraîné par la décaline.

Le quinitol F : 102° est entraîné quantitativement par la décaline.

Tous ces corps ne subissent aucun changement dans leurs molécules, au cours de leur chauffage, en présence de la décaline. Leurs points de fusion restent inchangés. On peut donc les séparer aisément des diols ou des triols avec lesquels on aurait pu les associer.

Enfin, les sucres tels que le glucose, l'arabinose charbonnent, mais ne sont pas entraînés par la décaline. On peut connaître rapidement la teneur en glycérine d'un mélange contenant des sucres. Notre méthode présente l'avantage d'être plus pratique que les méthodes chimiques plus souvent employées (12).

Ainsi notre méthode permet de réaliser la séparation des divers polyols étudiés, des hexols et des hexoses, de séparer des alcools en C_3 de ceux en C_6. L'appareil que nous avons déjà décrit devra être modifié si l'on applique notre procédé à cette séparation, car l'alcool entraîné cristallise dans le réfrigérant et dans le tube latéral, la récupération du produit est donc difficile et, son dosage impossible.

Afin de compléter notre étude sur l'entraînement des polyols par des entraîneurs variés, nous avons étudié quelques entraîneurs apparte-

(1) Nous remercions Mme Khouvine de nous avoir procuré de l'arabitol.

nant à la série terpénique. Les résultats obtenus avec l'essence de térébenthine et le pinane seront publiés ultérieurement, mais ils sont semblables à ceux obtenus avec la décaline. La précision des résultats

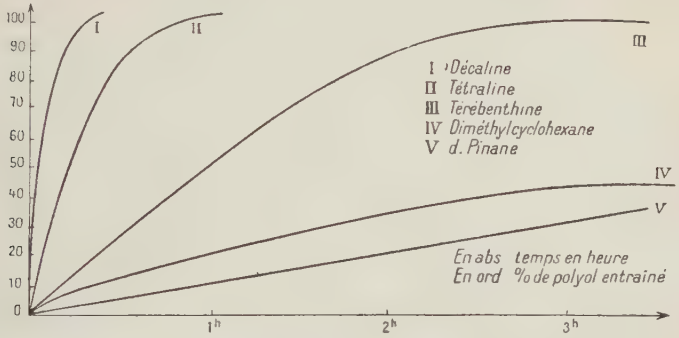


Fig. 4. — Dosage du glycérol en fonction du temps avec des entraîneurs variés.

est moindre. La courbe ci-contre prouve que la décaline possède d'incontestables avantages, sur l'essence de térébenthine, l'entraînement du glycérol est par exemple 12 fois plus rapide (1).

CHAPITRE V

QUELQUES APPLICATIONS DE NOTRE MÉTHODE CONCLUSION

Les applications de notre méthode sont nombreuses et variées. Nous en signalerons quelques-unes :

1° *Séparation des polyols entre eux.* — Le cyclohexane sépare les polyols déjà cités en deux groupes : *a*) les polyols entraînés : éthylèneglycol, propylèneglycol, triméthylèneglycol ; *b*) les polyols non entraînés : diéthylèneglycol et glycérol.

Un mélange comprenant des polyols de chaque groupe peut être dosé rapidement ; on opère de la façon suivante :

1° pesées des polyols,

2° entraînement au cyclohexane,

3° densité du mélange entraîné.

(1) Les résultats complets de cette étude vont paraître incessamment dans les *Annales de Pharmacie.*

Ainsi, on connaît le poids du mélange entraîné et de là le pourcentage de chaque groupe. Une application intéressante a été faite au « polyglycol de Kuhlmann » (1) dont on a pu séparer l'éthylèneglycol et le propylèneglycol du diéthylèneglycol. Toutefois, pour les mélanges glycol-diéthylèneglycol, il est préférable d'utiliser le toluène, le cyclohexane ne s'emploie qu'avec une colonne de 23 cm.

2° *Séparation et dosage du triméthylèneglycol, en présence de glycérol.* — Toutes les glycérines contiennent un peu de triméthylèneglycol provenant principalement de la fermentation de la glycérine sous l'influence de : *B. Freundii.* Or, le mélange triméthylèneglycol-glycérol est inapte tel quel à la fabrication de la dynamite. Notre méthode permet, grâce au méthylcyclohexane, de séparer le triméthylèneglycol du glycérol. Le triméthylèneglycol est entraîné complètement mais il entraîne avec lui un peu de glycérol, le glycérol restant dans le ballon peut alors être utilisé. Si l'on veut doser le triméthylèneglycol, on prend l'indice de réfraction et la densité, puis on se réfère à une table établie de façon analogue à celle de Gerlach pour les mélanges eau-glycérol (16). La précision du dosage est de l'ordre de 1 à 2 o/o.

3° *Entraînement de tous les polyols par la décaline ; application au dosage concomitant de l'eau et d'un polyol.* — Nous avons dosé l'ensemble des polyols d'un mélange synthétique. Les résultats ont été excellents.

	Prise d'essai en g.	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu	$\frac{AE}{E}$
Glycol	0,6771	0,6078			
Triméthylèneglycol .	0,7112	0,6728			
Diéthylène G. . . .	0,7226	0,6383	2,48	2,5	+ 0,8
Glycérol	0,7067	0,5608			
Propylène G. . . .	0,7026	0,7064			
Triméthylène G . .	0,6783	0,6417	2,45	2,45	+ 0,0
Diéthylène G. . . .	0,6777	0,5986			
Glycérol	0,6546	0,5195			
Glycol	0,5867	0,5266			
Triméthylène G. . .	0,5764	0,5463			
Propylène G. . . .	0,5899	0,5688	2,58	2,6	+ 0,7
Diéthylène G. . . .	0,5515	0,4871			
Glycérol	0,5619	0,4459			

(1) Le « polyglycol Kuhlmann » est un mélange d'éthylèneglycol, de propylèneglycol et de diéthylèneglycol.

Comme on le sait de nombreux produits renferment des mélanges d'eau et de glycérol ou de tout autre succédané de glycérol associé à un corps tel que l'acide stéarique.

L'eau et le glycérol sont entraînés intégralement. Nous avons effectué nos essais sur des mélanges tels que : eaux glycérineuses, produits pharmaceutiques, cosmétiques.

L'entraînement est quantitatif en une heure ou deux; on lit le volume, on prend l'indice de réfraction et la densité du mélange entraîné. La table de Gerlach (16) établie pour un mélange glycérol-eau donne le pourcentage des constituants du mélange, en fonction de ces constantes physiques. On obtient ainsi les quantités respectives d'eau et de glycérol contenues dans la prise d'essai. Nous avons établi une table analogue à celle de Gerlach pour des teneurs en diéthylèneglycol comprises entre 35 et 45 o/o (24). Nous avons fait des essais sur des crèmes renfermant des proportions de diéthylèneglycol comprises entre ces valeurs ; nos résultats sont excellents. Nous noterons que nous avons toujours obtenu de meilleurs résultats avec la décaline qu'avec la térébenthine, cette dernière donne des pertes importantes de polyols, 5 à 10 o/o au moins.

Une première série d'expériences a été faite sur des crèmes renfermant des mélanges eau-glycérol ;

Une deuxième série, sur des crèmes au diéthylèneglycol.

L'entraîneur choisi est la décaline.

	Poids de crème en g.	Glycérol théorique	Volume lu	n_D^{17}	H_2O trouvé	Glycérol trouvé
Crème au glycérol .	4,3936	4,1	3,15	1,3395	65,3	4,1
Crème pharmaceutique au glycérol .	4,7329	4,45	3,01	1,3410	60,13	4,5
	5,5877	21,6	4,2	1,3685	58,74	21,47
	4,8562	4,7	4,69	1,3409	62,33	4,69
		Diéthyl. théorique				Diéthyl. trouvé
Crème au diéthylène-glycol	4,6292	37	3,3	1,3915	39,65	36,6
	4,8395	37	3,5	1,3910	37,8	37

Notre méthode peut s'appliquer au dosage de mélanges renfermant d'autres polyols, car nous avons vu que l'éthylèneglycol, le propylène-

glycol et le triméthylèneglycol sont entraînés rapidement. 15 minutes suffisent pour doser l'éthylèneglycol.

4° *Séparation et dosage de l'eau en présence de divers polyols.* — Cette question n'était pas encore résolue à notre connaissance. On sait qu'il y a pertes de polyols par évaporation au bain-marie d'un mélange eau-polyol. On préconise souvent (34) l'emploi de solvants tels que toluène ou benzène, voir même cyclohexane comme nous l'avons indiqué, pour déterminer l'humidité de produits renfermant de la glycérine. Or, il se peut que la glycérine se trouve en présence d'autres polyols. La distillation en présence des carbures cités entraînerait ces polyols. Il est donc préférable d'utiliser le chloroforme qui sépare l'eau quantitativement et sélectivement de tous les polyols déjà cités. Le peu de polyol entraîné est évalué à 5 o/o (calculé d'après l'indice de réfraction).

5° *Séparation et dosage des polyols associés à des sucres.* — La décaline sépare quantitativement l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le glycérol, l'érythrite et la quinite du mannitol, du sorbitol et de l'inositol, ainsi que les sucres : pentoses et hexoses. Une application pratique importante est la séparation, dans les glycérines de fermentation, du glycérol, du saccharose. Celle-ci ne se réalise, à l'heure actuelle, qu'au moyen de la vapeur d'eau surchauffée à 280°. Il est donc utile de connaître le moment où l'extraction est totale. Le procédé de dosage que nous préconisons est, dans ce cas, tout indiqué.

Nous pensons que notre méthode rapide, simple et précise, sera appelée à remplacer certaines méthodes de dosage de polyols dans les eaux glycérineuses, les antigels, les lubrifiants et les crèmes.

En résumé, nous avons étudié le comportement de divers carbures aliphatiques, terpéniques, aromatiques et cyclaniques ainsi que du chloroforme et du trichloréthylène au cours de l'entraînement de divers polyols.

Conclusion

Nous remarquerons un fait du plus haut intérêt : les carbures aromatiques sont moins bons entraîneurs que les cyclanes correspondants. Nous avons établi un tableau ci-contre où nous montrons le parallélisme qui existe entre l'action de ces deux types de carbures.

L'hydrogénation du noyau benzénique fait apparaître une propriété nouvelle : celle d'entraîner particulièrement bien les polyols. Ici, la température d'ébullition ne joue qu'un faible rôle ; en effet, le cyclohexane (Eb. 80°) est aussi bon entraîneur que le xylène (Eb. 140°). La propriété d'être plus ou moins bon entraîneur n'est pas due au fait

que le carbure a un point d'ébullition plus ou moins élevé, mais beaucoup plus à sa structure chimique (21).

Nous nous réservons de revenir sur ce sujet et d'étudier le comportement de différents noyaux hydrogénés ou non, à l'égard des polyols.

Glycol	C_6H_6 Eb. : 80°	C_6H_{12} Eb. : 80,5°	$C_6H_5CH_3$ Eb. : 110°	$C_6H_{11}CH_3$ Eb. : 101°	Xylène Eb. : 137°	Diméthyl-cyclo-hexane Eb. : 128°
Eau	+	+	+	+	+	+
Glycol . . .	o	+	+	+	+	+
Propylèneglycol	—	+	o	+	+	+
Triméthylène G.	—	+	⊙	+	o	+
Diéthylène G. .	—	—	—	o	⊙	+
Glycérol . . .	—	—	—	—	⊙	+
Erithrite . . .	—	—	—	—	—	—
Sucre	—	—	—	—	—	—

\+ Entraînement quantitatif.
o Entraînement partiel.
⊙ Entraînement dû à la présence d'un autre polyol (entraînement mutuel).
— Non entraîné.

CHAPITRE VI

DOSAGE DE LA NICOTINE DANS LE SULFATE DE NICOTINE

Des méthodes nombreuses et variées ont été proposées pour doser la nicotine dans le tabac, nous ne les exposerons pas ici, faute de place, et nous reportons le lecteur à l'excellent ouvrage américain *A bibliography of nicotine* (1).

(1) *A bibliography of nicotine.* United States Dept of Agri. Bureau of Entomology and Plant quarantine, Section I, Part I (sept. 1936).

Principe de la méthode

Le glycol éthylénique est un excellent solvant de la nicotine, elle est entraînée quantitativement lorsqu'on la distille en présence de glycol ; en distillant sous vide une quantité connue de nicotine pure avec du glycol, on retrouve intégralement cette nicotine. L'élimination de substances plus volatiles (ammoniac en particulier) peut donc se faire aisément par ce procédé et par suite, la nicotine peut être dosée sélectivement. L. Palfray, S. Sabetay et F. Pairault (25) ont pensé qu'une co-distillation glycolique (1) sous vide pourrait servir de base à une nouvelle méthode de dosage de la nicotine dans le tabac. Ils nous ont confié cette étude et après de nombreux essais préliminaires, nous avons été conduits à étudier l'influence des divers facteurs de la réaction, de façon à fixer, par une étude systématique, les conditions du dosage (26).

Les expériences faites sur des échantillons de tabac concurremment avec la méthode de Schlœsing (31) et de G. Bertrand et Javillier (3) utilisées par la Régie des Tabacs et la nôtre, ont permis de réaliser ce but. Notre procédé a été appliqué au sulfate de nicotine qui ne renferme pas d'ammoniac. Afin de voir si notre procédé était suffisamment efficace pour éliminer l'ammoniac, nous avons étudié des mélanges de sulfate de nicotine et de quantités variables de chlorure d'ammonium. Nous avons poursuivi notre étude par une mise au point du dosage sur une variété de tabac. Puis notre méthode a été appliquée à plusieurs variétés de tabac.

Technique

Appareillage. — Un ballon Claisen (*a*) (capacité 250 cm³) à pointes Vigreux est muni d'un thermomètre (*b*), d'un capillaire (*c*), à pointe effilée, auquel on adapte un caoutchouc et une pince de Mohr, d'une ampoule (*d*) (capacité 50 cm³), d'un ballon récepteur (*e*) (capacité 400 cm³). Le tube abducteur du ballon à distiller doit venir jusqu'au centre du ballon récepteur, ceci afin d'éviter les pertes de nicotine. Le ballon à distiller est placé dans un bain d'huile.

Mode opératoire. — Dans le ballon où se trouvent le sulfate de nicotine ou les scaferlatis de tabac exactement pesés, ainsi que des

(1) Ce procédé a déjà été utilisé par S. Sabetay pour le dosage des huiles essentielles dans les drogues et épices (*Ann. Chim. Analyt.* 21 (1939), 173 ; 22, (1940), 217).

pastilles de potasse (1), on verse, avec une éprouvette graduée, 100 cm³ de glycol éthylénique, on fait un vide de 12 à 15 mm., après chauffage de quelques minutes (on porte le bain d'huile à 140°), l'ammoniac est éliminé, puis on distille, la température des vapeurs se fixe entre 104° et 107° suivant le vide. A ce moment, la température du bain doit être portée à 180°-200° afin d'obtenir une distillation régulière et suffisamment rapide.

Par l'ampoule (*d*) on rajoute, lentement, deux fois 60 cm³ de glycol au cours de la distillation. On arrête l'expérience lorsqu'on a recueilli 200 cm³ de distillat. Il faut veiller à ce que la réfrigération soit bonne et à ne jamais distiller à sec. La distillation terminée,

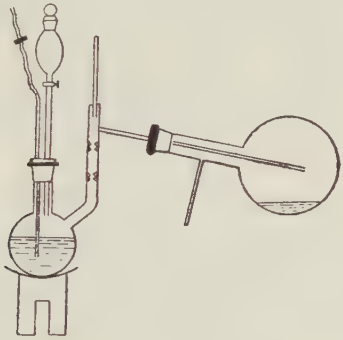


Fig. 5.

on enlève le ballon à distiller du bain d'huile. Après quelques instants on procède au dosage, on enlève le ballon récepteur, on verse son contenu dans un bécher, puis on le lave avec quelques centimètres cubes d'eau. On complète le volume à 300 cm³ avec de l'eau. On titre la nicotine par une solution d'acide sulfurique N/20 en présence d'un indicateur.

*
* *

Pour doser la nicotine dans le sulfate de nicotine, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons pris une quantité de sulfate de nicotine, exactement pesée, comprise entre 30 et 40 cg. et une quantité égale de pastilles de potasse. Afin de déterminer la quantité de glycol qu'il faut ajouter

(1) La quantité de HOK ajoutée est variable suivant que l'on dose la nicotine dans le sulfate de nicotine ou dans le tabac, nous préciserons ce fait plus loin.

pour obtenir la quantité théorique de nicotine contenue dans le sulfate de nicotine de titre connu, nous avons ajouté du glycol par petites quantités jusqu'à ce que le distillat ne donne plus de précipité par l'acide silicotungstique en milieu chlorhydrique. Nous avons recueilli 3 fois 65 cm³ dans des récepteurs différents. Le 4^e distillat ne renferme plus de nicotine. Ainsi, nous avons constaté que 200 cm³ de glycol suffisent pour obtenir l'entraînement quantitatif de la nicotine.

La quantité de nicotine entraînée diminue avec le temps, alors que le 1^er distillat contient 92,5 o/o de nicotine, le 2^e ne contient plus que 5,5 o/o et le 3^e, 2 o/o.

Nous avons dosé la nicotine contenue dans chaque distillat de la façon décrite précédemment. L'indicateur que nous avons utilisé est le pourpre de bromocrésol. Nous avons ajouté l'acide sulfurique N/20 jusqu'à virage jaune-vert.

Nous avons fait une série d'expériences sur un échantillon de sulfate de nicotine (taux nicotine méthode Schlœsing 40,68 o/o).

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 8 mg. 13 Nic.

Prise d'essai	Nombre de cm³ d'acide nécessaires pour neutraliser Nic.		G. de Nic. dans 100 g. de SO_4Nic.		o/o d'erreurs
	Quantité théorique	Quantité trouvée	Par notre méthode	Par la méthode Schlœsing	
0,3390	16,95	16,90	40,49	40,68	— 0,46
0,3240	16,2	16,1	40,39	40,68	— 0,89
0,3705	18,5	18,4	40,37	»	— 0,76
0,4020	20,1	20	40,44	»	— 0,58
0,3235	16,2	16,22	40,71	»	+ 0,07

De ces résultats on peut donner deux conclusions :

1° La méthode est fidèle puisque les écarts entre les divers dosages d'un même échantillon sont au maximum de 1 o/o.

2° La concordance avec les chiffres trouvés par la méthode de Schlœsing est très satisfaisante puisque la différence des résultats trouvés par les deux méthodes est de l'ordre de 0,5 à 1 o/o.

Ces premiers résultats étant très encourageants, nous avons été tout naturellement conduits à doser la nicotine dans le tabac.

Remarque. — L'emploi de quantités deux ou trois fois plus importantes de potasse n'altère pas la nicotine au cours de la distillation. Les résultats concordent quelles que soient les quantités de potasse ajoutées.

Influence des quantités d'ammoniac ajoutées

Comme le sulfate de nicotine ne contient pas d'ammoniac, ou seulement qu'à l'état de traces, nous avons étudié des mélanges de quantités connues de sulfate de nicotine et de chlorure d'ammonium.

Si nous voulons doser la nicotine sélectivement dans le tabac il faut que tout l'ammoniac soit éliminé. Les résultats étant calculés en nicotine (P. M. = 162), la moindre trace d'ammoniac (P. M. = 17) produit une erreur dix fois plus grande. Ainsi, par ex. : 0,05 o/o d'ammoniac se répercute dans le résultat final, sous forme de 0,5 o/o de nicotine.

Nous avons ajouté des quantités croissantes de chlorure d'ammonium et augmenté le temps de préchauffage lorsque l'élimination de l'ammoniac n'était pas complète pour une quantité donnée de chlorure d'ammonium. Ce qui résume le tableau suivant :

Nous avons fixé la quantité de potasse à 1 g.

Echantillon de sulfate de nicotine (taux de Nic. méthode Schlœsing, 40,68 o/o).

Prise d'essai du SO_4Ni	Quantité théorique de Nic. contenue dans prise d'essai	Quantité de $ClNH_4$ ajoutée	Quantité de NH_3 correspondant à $ClNH_4$	Temps de préchauffage	G. de Nic. dans 100 g. de SO_4 Nic.
0,3348	0,1451	0,0759	0,0253	1/2 h.	40,39
0,3762	0,1529	0,1090	0,0346	1 h.	40,71
0,4013	0,1633	0,1498	0,0476	1 h.	40,67
0,4048	0,1646	0,2099	0,0660	1 h	40,57
0,3075	0,1250	0,3153	0,1001	1 h	42,1
0,3802	0,1546	0,3920	0,1245	1 h.	41,47
0,4060	0,1651	0,4020	0,1277	1 h. 30	40,47

Ainsi des quantités importantes d'ammoniac exigent un très long temps de préchauffage car les dernières traces sont difficiles à éliminer ; cependant, on remarquera que les quantités d'ammoniac ajoutées sont infiniment plus importantes que celles qui existent dans le tabac (2 à 3 o/o exprimés en NH_3) ; donc, après un temps de préchauffage suffisamment long on doit éliminer sans aucune difficulté l'ammoniac contenu dans le tabac. Ainsi, notre méthode donne d'excellents résultats pour le dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine ; on pourra utiliser cette méthode pour doser le sulfate de nicotine commercial, les bouillies insecticides à base de nicotine et toutes préparations renfermant de la nicotine.

CHAPITRE VII

DOSAGE DE LA NICOTINE DANS LE TABAC

Technique. — On introduit les scaferlatis de tabac ou de la poudre de tabac bien homogénéisée dans le ballon à distiller. On procède comme pour le dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine.

L'expérience nous a montré que l'on doit proscrire l'emploi de billes de verre et d'un capillaire. On les remplace par un tube de verre à pointe effilée plongeant dans le ballon, la partie supérieure du tube est munie d'un caoutchouc, la rentrée de l'air est réglée par une pince de Mohr. Ce dispositif évite les secousses dans le ballon et la projection de tabac dans la colonne Vigreux, il permet une distillation très régulière.

Le dosage volumétrique de la nicotine s'effectue de la manière suivante :

— une partie du distillat hydroglycolique est additionnée de 2 cm^3 de pourpre de bromocrésol, on neutralise l'alcaloïde en versant, avec une burette, de l'acide sulfurique N/10 jusqu'à virage jaune-vert. Une autre partie est additionnée d'une solution saturée d'acide picrique ; on étudie le parallélisme qui existe entre le dosage volumétrique et gravimétrique (27).

Dosage de la nicotine par l'acide picrique. — On prépare une solution saturée d'acide picrique, on dissout au bain-marie 20 g. d'acide dans un litre d'eau. On laisse refroidir : l'acide picrique en excès précipite, on filtre, la solution ainsi préparée renferme 13 g. par litre d'acide picrique. On prépare également une solution à 2 o/o d'acide picrique, en dissolvant au bain-marie 2 g. d'acide dans un litre d'eau.

Pour doser la nicotine, par l'acide picrique, on procède de la façon suivante :

— à une solution diluée de nicotine (soit à l'état libre, soit à l'état de sulfate), on ajoute trois fois son volume de la solution saturée d'acide picrique. On laisse reposer une nuit à la glacière. L'ensemble se prend en masse. Après l'avoir laissé se dégeler, on essore sur un filtre en verre fritté G.3 préalablement lavé avec la solution à 2 o/o d'acide picrique, puis séché à l'étuve et taré. On lave le précipité

plusieurs fois avec la solution d'acide picrique à 2 o/o afin de dissoudre les faibles quantités d'acide picrique qui auraient pu cristalliser avec le précipité. Le dipicrate de nicotine est insoluble dans une solution d'acide picrique à 2 o/o, alors qu'il est soluble dans l'eau seule. C'est pourquoi on choisit de préférence cette solution pour laver le précipité. On porte le filtre à l'étuve à 80° jusqu'à poids constant. On vérifie que le corps dosé par la méthode volumétrique est bien la nicotine, en prenant le point de fusion (P. F, 214°-216° avec décomposition).

Application de cette méthode au dosage de la nicotine dans une solution hydroglycolique. — La nicotine dosée par l'acide sulfurique N/20 se trouve en solution hydroglycolique. Le dosage dans ce cas est-il toujours exact? Pour le vérifier, nous avons pris une quantité exactement pesée d'une solution de nicotine correspondant à celle qui se présente le plus souvent dans la pratique, soit : 1 cm^3 d'une solution de Nic. à 5,406 o/o. Nous avons ajouté 200 cm^3 de glycol puis 100 cm^3 d'eau. Nous avons dosé la nicotine par l'acide sulfurique N/20, puis ajouté trois fois son volume de la solution saturée d'acide picrique. Nous avons terminé le dosage de la façon décrite précédemment ; les résultats donnés par la méthode volumetrique et gravimétrique concordèrent parfaitement.

Pour vérifier notre méthode, nous avons prévu la méthode à l'acide picrique, car elle offre l'avantage d'être sélective et de donner un précipité que l'on peut identifier par son point de fusion.

Admettons que les traces d'ammoniac ne soient pas éliminées et qu'une certaine quantité de nicotine ne soit pas entraînée, il se pourrait alors que les deux facteurs se complètent, les résultats donnés par la méthode volumétrique seraient en accord avec les chiffres théoriques. Mais le poids de picrate et son point de fusion suffiront à faire lever les doutes. L'ammoniac a un poids moléculaire environ 10 fois inférieur à celui de la nicotine ; toute quantité d'ammoniac comptée pour de la nicotine n'amène pas une erreur égale au pourcentage de l'ammoniac, mais une erreur qui est 10 fois supérieure. On voit donc les erreurs que la méthode volumétrique peut introduire si l'élimination de l'ammoniac n'est pas complète.

Essais préliminaires. — Nos premiers essais portèrent sur des échantillons de scaferlatis de tabac non fermentés, finement pulvérisés et soigneusement homogénéisés.

Le dosage de ces échantillons a été effectué simultanément dans les laboratoires de la Manufacture des Tabacs de Paris, par la méthode de Schlœsing. Avant de doser la nicotine, on détermine le taux d'humidité du tabac ; on pèse 5 g. de tabac dans une capsule tarée, on porte à l'étuve à 100°, on détermine la perte de poids.

Nous avons pris 5 g. de tabac auxquels nous avons ajouté 10 o/o de

potasse et 100 cm³ de glycol. Afin d'éliminer l'ammoniac, nous avons effectué le dosage avec des temps de préchauffage variables. Au cours de la distillation, nous avons ajouté du glycol afin d'obtenir un distillat de 200 cm³.

Les résultats obtenus se rapprochèrent de ceux obtenus par la méthode Schlœsing lorsque le temps de préchauffage fut de 10 minutes.

Voici les résultats :

Echantillon de tabac pulvérisé, homogénéisé (taux de Nic. méthode Schlœsing : 4,17, humidité : 13,5).

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Prise d'essai en g.	Temps de préchauffage	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. o/o correspondant à l'acide		G. de Nic. dans 100 g. de tabac
		calculé	trouvé	calculé	trouvé	
5,0490	0	24,2	36,5	0,1790	0,2702	6,18
4,9973	5 min.	23,9	28,2	0,1772	0,2087	4,82
5,0217	10 min.	24,05	24,1	0,1780	0,1784	4,10
4,9322	15 min.	23,65	23,7	0,1749	0,1754	4,11
4,9795	30 min.	24,7	23,85	0,1765	0,1828	4,25
5,0391	45 min.	24,15	24,2	0,1787	0,1791	4,11
5,0289	60 min.	23,6	28	0,1746	0,2072	4,75

Ainsi, 10 minutes suffisent pour éliminer les substances plus volatiles que la Nic.

Afin d'avoir des résultats plus complets, nous avons effectué parallèlement le dosage acidimétrique et le dosage pondéral sur diverses variétés de tabac.

Prise d'essai	Taux Nic. méthode Schlœsing	Taux humidité	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
			calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après II	trouvé
5,0314	4,1	13,5	24,1	24	0,1784	0,1776	0,1776	0,1198
5,0696	4,1	13.5	24,25	24,3	0,1795	0,1798	0,1798	0,1290
5,0037	2,03	4,8	13,05	13	0,0968	0,0962	0,0962	0,0892
4,9769	0,84	7,4	5,25	5,4	0,0388	0,0399	0,0399	0,0403
4,9692	0,84	7,4	5,2	5,5	0,0386	0,0407	0,0407	0,0279
5,0924	3,35	7,5	21,3	21,25	0,1576	0,1569	0,1569	0,0997

Comme on le voit, les chiffres donnés par la méthode volumétrique ne concordent pas avec ceux donnés par la méthode gravimétrique. Il y a presque dans tous ces cas une différence très nette entre les deux résultats. Seul, le tabac de titre faible nous a donné de bons résultats. Nous avons pensé que, d'une part, la quantité de tabac que nous prenions était peut-être trop forte, ou que la quantité de potasse que nous ajoutions provoquait des dégradations de protéides qui libéraient de l'ammoniac ou des amines volatiles au cours de la distillation.

Nous avons fait un essai avec une faible quantité de tabac, à laquelle nous avons ajouté une quantité connue de Nic., les résultats ne concordèrent pas davantage : à 5 g. de poudre de tabac homogénéisé, titre : 4,1 méthode Schlœsing, nous avons ajouté 1 cm^3 d'une solution de nicotine correspondant à 0,0540 de Nic. Nous avons fixé le temps de préchauffage à 10 minutes. La quantité d'acide sulfurique correspond à la quantité que l'on doit trouver pour le tabac, et à celle de la Nic. ajoutée, mais la quantité de nicotine que renferme le dipicrate correspond à celle que l'on trouve sans addition de la nicotine pure, c'est-à-dire à la quantité partielle que l'on trouve par cette méthode, dans le tabac.

Ces premiers résultats étant cependant encourageants, nous avons été conduits à étudier systématiquement l'influence de divers facteurs :

Nous avons successivement recherché l'influence :

1° de la quantité de potasse mise en œuvre,
2° du temps de préchauffage,
3° de la quantité de glycol,
4° de la quantité de tabac utilisée,
5° du choix de l'indicateur.

1° *Influence de la quantité de potasse mise en œuvre.* — Les premiers essais nous avaient montré que les meilleurs résultats avaient

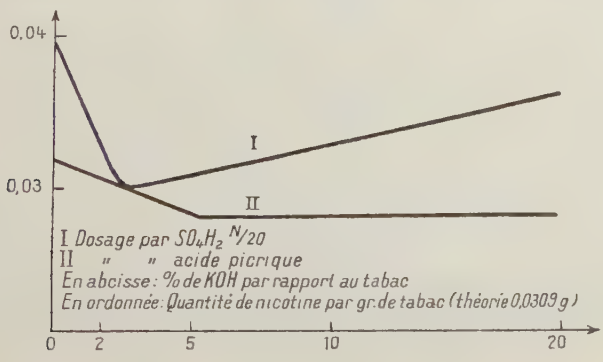


Fig. 6. — Influence des quantités croissantes de potasse.

été obtenus avec des tabacs de taux de Nic. faible. Nous avons réduit notre prise d'essai à 1 g. à laquelle nous avons ajouté des quantités croissantes de potasse. Nous avons fixé le temps de préchauffage à 10 minutes. Nous avons utilisé des échantillons de tabac pulvérisé, homogénéisé (taux de Nic. méthode Schlœsing : 3,35; taux humidité : 7,5).

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7,403 mg. Nic.

Prise d'essai	Quantité de KOH o/o en poids de prise d'essai	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
		calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après II	trouvé
0,9962	0	4,15	5,05	0,0308	0,0373	0,0373	0,0311
1,0004	2	4,15	4,15	0,0309	0,0307	0,0307	0,0310
0,9975	5	4,17	4,2	0,0309	0,0310	0,0310	0,0280
1,0029	10	4,19	4,3	0,0310	0,0318	0,0318	0,0284
1,0037	20	4,2	5,	0,0311	0,0370	0,0370	0,0275
1,0014	50	4,2	4,8	0,0310	0,0355	0,0355	0,0269
1,0024	100	4,2	5,2	0,0310	0,0355	0,0355	0,0275
0,9997	200	4,17	5,5	0,0309	0,0384	0,0384	0,0271

Ainsi, on remarquera que 2 o/o de potasse nous donnent d'excellents résultats. Les résultats concordent à 1 o/o près.

Mais il est assez surprenant de constater que le dosage effectué, sans potasse, nous a donné une quantité de Nic. relativement assez élevée. La nicotine existe, on le sait, à l'état libre, mais on peut penser qu'elle existe aussi à l'état de sels instables dans les conditions où nous opérons. La Nic. est alors libérée quantitativement au cours de la distillation. D'autre part, le dosage volumétrique étant trop fort, il est probable qu'il y a libération de bases qui sont retenues par une faible quantité de potasse (bases pyrolliques, par ex.). C'est pourquoi, les résultats obtenus avec 2 o/o de potasse du poids de tabac nous donnent satisfaction. On remarquera également que de trop fortes quantités de potasse produisent des dégradations de protéides qui se traduisent par un dosage volumétrique trop élevé.

Ainsi on obtient la quantité théorique de Nic. pour un tabac de titre connu, sans potasse ou avec potasse. Dans ces deux cas, nous avons voulu voir si un dosage effectué sans potasse, avec un préchauffage plus long, donnerait des résultats satisfaisants et si les résultats du dosage effectué avec 2 o/o de potasse seraient constants, quel que soit le temps de préchauffage.

2° *Influence du temps de préchauffage.* — Nous avons fait deux séries d'essais :

— La première a porté sur un échantillon de tabac de même titre que précédemment. Nous n'avons pas ajouté de potasse.

— La deuxième sur le même échantillon, mais avec 2 o/o de potasse.

Nous avons fait varier le temps de préchauffage dans les deux cas.

Première série. — 1 g. tabac pulvérisé et homogénéisé :
HOK : 0 o/o.
Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35.
Taux humidité : 7,5.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Prise d'essai	Temps de préchauffage	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
		calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après II	trouvé
1,0039	0	4,2	5	0,0311	0,0370	0,0370	0,0302
0,9962	10 min.	4,15	5,05	0,0308	0,0373	0,0373	0,0300
0,9990	20 min.	4,15	3,70	0,0309	0,0273	0,0273	0,0256
1,0060	30 min.	4,2	4,3	0,0311	0,0318	0,0318	0,0186

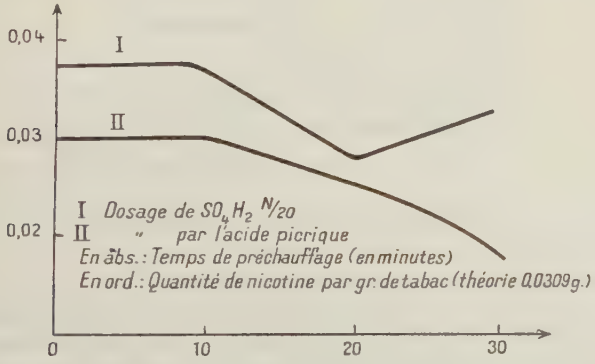


Fig. 7. — Influence des temps de préchauffage (0 o/o de HOK).

Comme on le voit, aucun des dosages que nous avons effectués ne nous a donné des résultats volumétriques et gravimétriques concordants.

A une augmentation des résultats du dosage volumétrique correspond une diminution des résultats du dosage gravimétrique.

Deuxième série. — 1 g. tabac pulvérisé et homogénéisé :

HOK 2 o/o du poids de tabac.
Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35.
Taux humidité : 7,5.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Prise d'essai	Temps de préchauffage	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
		calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après I	trouvé
0,9965	0	4,15	4,8	0,0308	0,0355	0,0308	0,0305
1,0004	10 min.	4,15	4,15	0,0307	0,0307	0,0307	0,0312
0,9953	20 min.	4,15	4,15	0,0308	0,0308	0,0310	0,0310
1,0046	30 min.	4,2	4,15	0,0310	0,0308	0,0310	0,0312

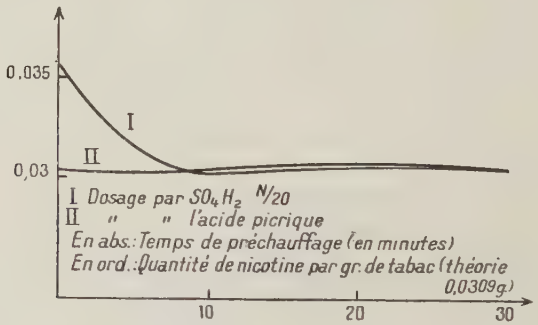


Fig. 8. — Influence des temps de préchauffage (2 o/o de KOH).

L'examen de ce tableau nous permet de conclure :

1° Quel que soit le temps de préchauffage, 10-20-30 minutes, les résultats sont constants. La quantité de potasse utilisée ne produit donc aucune dégradation, même au bout d'un temps de préchauffage assez prolongé.

2° Il faut un temps de préchauffage de 10 minutes pour éliminer les substances plus volatiles que la nicotine.

3° La quantité de potasse permet, au bout de ce temps, d'accélérer la libération de l'ammoniac, puisqu'il faut 20 minutes de préchauffage

lorsqu'on opère sans potasse pour diminuer les résultats volumétriques.

4° Il y a parfaite concordance des résultats avec ceux obtenus par la méthode Schlœsing et gravimétrique, puisque la différence des résultats trouvés est de l'ordre de 0,5 à 0,8 o/o.

Afin de voir si notre méthode extrait la nicotine totale et peut-être plus de nicotine que la quantité estimée par les méthodes de références nous avons déterminé la quantité de glycol qu'il faut ajouter pour obtenir ces résultats.

3° *Influence de la quantité de glycol.* — Nous avons successivement recueilli trois fois 65 cm³ de distillat dans des récepteurs différents que nous avons dosé par notre méthode volumétrique puis gravimétrique à l'acide picrique. Nous avons utilisé 1 g. 0045 d'échantillon de tabac pulvérisé et homogénéisé :

Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35. Taux humidité : 7,5.
Quantité de potasse : 2 o/o, préchauffage : 10 minutes.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Nombre de cm³ d'acide	Quantité de Nic. correspondante	Quantité de Nic. trouvée correspondant au dipicrate	Quantité de Nic. totale	
				calculée	trouvée
1er distillat . . .	2,35	0,0174	0,0177		
2e » . . .	1,1	0,0084	0,0080	0,0310	0,0312
3e » . . .	0,7	0,0052	0,0050		

On voit que 200 cm³ de distillat suffisent pour extraire toute la nicotine du tabac, notre méthode nous donne la quantité théorique de nicotine.

4° *Influence de la quantité de tabac utilisée.* — Comme on le sait, les tabacs ont des teneurs en nicotine très variables. D'autre part, cette matière est très hétérogène ; on a donc intérêt à effectuer les dosages sur un poids de matière aussi élevé que possible. On est cependant limité, dans ce sens, car la quantité de potasse ayant une influence particulière, comme nous l'avons vu, on est amené à penser que cette quantité (2 o/o) ne peut suffire si on augmente trop la prise d'essai.

Dans une série d'expériences, nous avons utilisé 1 g., 3 g. puis 5 g. de tabac, sans modifier les autres conditions. Rappelons que ces conditions étaient les suivantes :

Tabac pulvérisé et homogénéisé :
Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35.
Taux humidité : 7,5.
Quantité de potasse : 2 o/o du poids du tabac.
Temps préchauffage : 10 minutes.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Quantité de tabac mise en œuvre	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. dans 100 g. de tabac
	calculé	trouvé	
1,0004	4,15	4,15	3,35
3,0011	12,55	12,5	3,33
4,9968	20,9	20,8	3,33

Comme on le voit, il est indifférent de prendre 1 g., 3 g. et 5 g. de tabac.

Pour un tabac pauvre en Nic. où la quantité d'alcaloïde obtenue par un dosage sur 1 g. est très faible, il est préférable de prendre une prise d'essai de 5 g.

Pour un tabac riche en Nic. on peut indifféremment effectuer un dosage sur 1 ou 3 g.

5° *Influence de l'indicateur.* — Le pourpre de bromocrésol est un indicateur qui n'est pas suffisamment sensible lorsqu'on est en milieu hydroglycolique.

La présence du glycol gêne le virage ; il faut un œil très exercé pour pouvoir l'apprécier. Pour être mis à la portée de tous, le dosage doit donner un virage net. Nous avons alors cherché à utiliser un autre indicateur virant autour du pH 6. Nous avions choisi le rouge de méthyle mais nous avons pensé à utiliser l'indicateur généralement employé pour les dosages de l'ammoniac et préparé de la façon suivante :

A 0 g. 1 de rouge de méthyle dissous dans 7 cm³ 4 de soude N/20 on ajoute 25 cm³ d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,5 o/o. On complète à 500 cm³.

On ajoute quelques gouttes de cet indicateur, on titre jusqu'à virage gris incolore ; une goutte de plus fait virer la solution en violet. Cet indicateur est sensible et nous l'avons utilisé pour nos dosages ultérieurs.

Application de notre méthode au dosage de la nicotine dans le Nijkerk. — Nous signalons le cas particulier du « Nijkerk, » tabac cultivé en France dans le Lot, dont l'extraction de la nicotine est très difficile. Quelle que soit la méthode employée on a toujours des dif-

ficultés pour l'extraction de ses alcaloïdes. Dans la méthode Schlœsing, on double ou triple la quantité de potasse généralement utilisée. Nous avons effectué des essais avec une prise d'échantillon de 1 g. et des quantités croissantes de potasse. Temps de préchauffage 10 minutes.

Les résultats ont été les suivants :

Quantité de HOK ajoutée pour 1 g.	G. de Nic. dans 100 g. de tabac		
	Méthode au glycol	A l'acide picrique	Méthode Schlœsing
0 g. 50	3,38	1,44	
1 g.	3,5	1,42	
2 g.	3,76	1,5	5,26-5,21

Les résultats furent décevants et nous n'avons pas poursuivi nos essais.

Une étude spéciale mériterait d'être faite avec ce tabac.

Applications de la méthode a diverses variétés de tabacs

Nous avons poursuivi notre étude sur d'autres variétés.

Nous avons effectué les dosages sur 1 g. de tabac pulvérisé et homogénéisé, auquel nous avons ajouté 2 o/o de potasse. Nous avons fixé le temps de préchauffage à 10 minutes, nous avons neutralisé l'alcaloïde par une solution d'acide sulfurique N/20 en présence de l'indicateur décrit précédemment.

Désignation de l'échantillon	G. de Nic. dans 100 g. de tabac sec	
	Méthode nouvelle au glycol	Méthode Schlœsing
Dordogne Lourd. . . .	3,33 3,35	3,35
Dordogne D. Lourd. . .	1,97 1,94 1,98	1,99
Dordogne D. Lourd. . .	2,45 2,42 2,40	2,44
Dordogne A. L	0,86 0,83	0,84-0,89

L'examen de ce tableau nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Notre méthode est fidèle puisque les écarts entre les divers dosages, d'un même échantillon, sont au maximum de 2 o/o.

2° Nos résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus par la méthode Schlœsing. Les écarts entre les résultats sont dus bien plus à l'hétérogénéité des échantillons qu'à un manque de précision de ces méthodes.

Remarque. — Nous avons utilisé du glycol industriel, Eb_{15} 104°-107°, distillé sur HOK ou sur PO_4H_3, suivant qu'il est acide ou basique. On peut récupérer le glycol à partir de distillat hydroglycolique ; on élimine l'eau par distillation jusqu'à 110°, puis on ajoute de l'acide phosphorique ou de la potasse suivant que le glycol restant est basique ou acide. Il est souvent nécessaire de faire deux distillations successives sur acide phosphorique, puis sur potasse.

Conclusion

Ainsi, notre méthode présente l'avantage :

1° *D'être rapide et pratique.* — Un dosage s'effectue en 1 heure. La méthode Schlœsing actuellement employée à la Régie des Tabacs demande 48 heures et un matériel approprié. Un dosage à l'acide picrique dure 48 heures.

Les matières premières utilisées sont courantes et peu coûteuses. Le glycol peut être facilement récupéré. Son emploi présente l'avantage de supprimer les risques d'incendie qu'offre la méthode Schlœsing.

Notre méthode permet des dosages en série, un même opérateur peut faire 8 à 10 dosages en une journée. Toutes les variétés de tabac que nous avons étudiées, sauf le Nijkerk, peuvent être traitées par ce procédé.

2° *D'être fidèle.* — Une même variété de tabac, traitée selon les conditions que nous avons fixées, donne toujours les mêmes teneurs en nicotine. L'écart des résultats n'est jamais supérieur à 2 o/o.

3° *D'être sélective et précise.* — Notre méthode est aussi sélective que la méthode Schlœsing. Les résultats sont en parfaite concordance avec elle.

D'autre part, notre dosage volumétrique donne les mêmes résultats que celui effectué par l'acide picrique ; le point de fusion du picrate obtenu est celui du picrate de nicotine.

En nous plaçant dans les conditions que nous avons précédemment fixées, nous obtenons le dosage de la nicotine contenue dans le tabac avec une précision de l'ordre de 1 o/o.

Ainsi, notre méthode peut rendre des services lorsqu'il s'agit d'effectuer des dosages répétés ou en série. Elle peut être utilement appliquée à l'expertise des produits industriels où l'on a besoin de renseignements rapides et d'une bonne précision. Elle peut également servir de méthode de contrôle en cas de contestations et de méthode d'extraction quantitative de la nicotine.

La méthode semble pouvoir s'appliquer également au dosage d'autres alcaloïdes volatils, tels que : la spartéine dans le genêt et la cicutine dans la ciguë.

∴

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Par co-distillation, nous avons pu réaliser la séparation des polyols en deux groupes, et d'autre part, le dosage de la nicotine dans le tabac.

Ces deux séries d'expériences appartiennent à des domaines différents de la chimie analytique et montrent l'importance et la valeur de cette méthode jusqu'alors peu employée.

En résumé, nous avons obtenu les résultats suivants.

1° *Séparation et dosage de l'eau et des polyols.* — Le chloroforme entraîne l'eau mais n'entraîne pas des polyols.

Le cyclohexane entraîne l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, et l'eau, mais n'entraîne pas le diéthylèneglycol et le glycérol.

La décaline entraîne tous les polyols de poids moléculaire faible, elle permet une séparation de ceux-ci, des composés minéraux et de certains composés organiques (hexols, sucres) auxquels ils se trouvent souvent associés.

Nous avons mis au point un dosage de l'eau et du glycérol dans des crèmes et mélanges synthétiques.

2° *Dosage de la nicotine.* — Il est rapide, précis et sélectif.

(*Travail effectué dans les Laboratoires de l'Institut Catholique de Paris et de Chevreul à Bellevue-Meudon sous la direction de M. le Professeur* L. Palfray).

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Benedikt et M. Cantor. — *Zeits. angew. Chem.*, **1** (1888), 460.
2. R. Benedikt et R. Zsigmondy. — *Chem. Ztg.*, **9** (1885), 975.
3. G. Bertrand et M. Javillier. — *Ann. Chim. anal.* [1], **16** (1911), 251.
4. L. V. Cocks et A. H. Salway. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **41** (1922), 17 T.
5. C. F. Cross et E. J. Bevan. — *Chem. News*, **2** (1887), 55.
6. P. Desnuelle et M. Naudet. — *Nouvelles études sur les glycérines de Savonnerie*. Marseille (1945).
7. S. Fachini et S. Somazzi. — *L'industria degli Olii e dei grassi*, **3** (1923), 49.
8. P. Fleury et J. Lange. — *Journ. Pharm. et Chim.*, **17** (1933), 196, 313, 409.
9. P. Fleury et J. Marque. — *C. R.*, **188** (1929), 1686.
10. S. Fried, E. Bigg et B. H. Jeannings. — *Science*, **98** (1943), 479.
11. C. Fromageot et P. Heitz. — *Mikrochem Acta*, **3** (1938), 52.
12. E. I. Fülmer, R. J. Hickey et L. A. Underkofler. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **12** (1940), 729.
13. V. Grignard. — *Traité de Chimie organique*. Paris, **6** (1940), 431.
14. — Paris, **6** (1940), 430.
15. O. Hehner. — *Analyst*, **12** (1888), 44.
16. D. Holde. — *Huiles et graisses*. Paris-Liège (1929), p. 770.
17. H. Lamprey, E. Sommer et A. D. Kiffer. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **12** (1940), 526.
18. M. Lecat. — Dans *Traité de Chimie organique* de V. Grignard, **1** (1935), 168.
19. L. Legler. — *Zeits. anal. Chem.*, **27** (1888), 516.
20. J. Lewkowitch. — *Chem. Ztg.*, **13** (1889), 659.
21. Mme G. Métayer. — *C. R.*, **224** (1947), 1643.
22. L. Malaprade. — *Bull. Soc. Chim.* [4] **43** (1928), 683 ; [5], **1** (1934), 833.
23. L. Palfray, S. Sabetay, G. Libmann. — *C. R.*, **223** (1946), 247.
24. L. Palfray, S. Sabetay, Mme G. Libmann-Métayer. — « *Industrie de la Parfumerie* », **2** (octobre 1947).
25. L. Palfray, S. Sabetay et F. Pairault. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **10** (1943), 399.
26. L. Palfray, S. Sabetay et Mme G. Libmann-Métayer. — *C. R.*, **224** (1947), 1566.
27. P. Peyl et O. Schmitt. — *Zeits. Untersuch. und Lebensm.*, **54** (1927), 60.

28. R. C. Reinke et N. Luce. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **18** (1946), 244.
29. C. A. Rojahn. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **28** (1920), 335.
30. C. A. Rojahn. — *Zeits. anal. Chem.*, **58** (1919), 433.
31. A. Th. Schlœsing. — *Cours de Chimie analytique.* Paris (1913).
32. S. B. Schryver. — *Proc. Royal Chem. Soc.* (London), **82** (B) (1909), 226.
33. W. Steinfels. — *Seifenfabrikant*, **25** (1905), 1265 ; **30** (1910), 505. — *Seifensiederzeitung*, **41** (1914), 1357 ; **42** (1915), 721.
34. R. B. Trusle. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **12** (1940), 509.
35. B. Warskowsky et P. J. Elving. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **18** (1946), 253.
36. R. Willstäter et A. Midinaveitia. — *Ber.*, **45** (1912), 2825.
37. S. Zeisel et R. Fanto. — *Chem. Zentr.*, **2** (1901), 1132 ; **1** (1902), 1424.

DIANTHRYLE - α

ET

HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES DÉRIVÉS

Par Georges SAUVAGE

INTRODUCTION

Un premier essai de préparation de bisphotooxydes avait déjà été tenté par Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz (1) avec le dianthranyle et son dérivé diphénylé. Ces auteurs avaient constaté que ces deux carbures ne se photooxydaient pas. L'explication qu'ils en avaient donnée, consistait à admettre une interférence de la mésomérie des deux noyaux anthracéniques reliés par leurs sommets 9.9'. Une des formules limites prépondérantes était alors celle où les deux sommets extrêmes portent toute l'activité photochimique de la structure, rendant impossible, par leur éloignement spatial, la fixation de la molécule d'oxygène. Si cette hypothèse était juste, il fallait prévoir qu'en unissant les deux restes anthracéniques par un autre sommet que le méso, on devait avoir une bisphotooxydation possible. Cette vérification constitue l'objectif initial de notre travail.

Nous avons cherché tout d'abord à obtenir le dianthryle-1.1' et son dérivé tétraphénylé à partir du dianthraquinonyle correspondant. Le dianthryle-1.1' lui-même n'a jamais été isolé, mais nous avons préparé le tétraphényldianthryle-1.1'. Ce carbure est très photosensible et donne facilement un bisphotooxyde par insolation de ses solutions. La liaison en 1.1' laisse une grande indépendance aux deux systèmes résonnants anthracéniques, permettant ainsi une double fixation d'une molécule d'oxygène. L'existence de ce bisphotooxyde, prévue *a priori*, vient donc confirmer l'hypothèse de Ch. Dufraisse et L. Velluz.

Dans la poursuite de ce travail, l'idée nous est venue de mettre en concurrence l'action favorisante de la liaison en 1.1' et l'action empêchante de la liaison en 9.9'; cela nous a conduit à préparer le mésobenzodianthrène (hélianthrène) et son dérivé diphénylé. Seul ce

dernier a pu être obtenu et étudié. Il était à craindre que, dans cette molécule, on retrouve le phénomène observé déjà pour le dianthranyle. Au contraire, nous avons eu l'extrême surprise de constater une grande photosensibilité de cette structure. La photooxydation du diphénylmésobenzodianthrène est la plus rapide que l'on connaisse. Ses solutions, au 1/10.000, dans le sulfure de carbone possèdent une teinte violette remarquable et sont décolorées en une fraction de seconde par exposition à la lumière solaire directe. Le photooxyde isolé est jaune, et contient une seule molécule d'oxygène : c'est le premier photooxyde coloré décrit. La formation de ce corps n'est pas en contradiction avec l'hypothèse énoncée plus haut. L'oxygène ne se fixe pas dans un des deux noyaux anthracéniques, mais paraît plutôt être un pont dans le cycle médian entre les positions 1.9 formant ainsi un photooxyde d'un type différent de celui du photooxyde d'anthracène. En effet, la formule montre qu'il y a découplement obligatoire de deux électrons. La stabilité de la molécule devrait en souffrir, ce qui ne paraît pas ; on se l'explique par un effet de mésomérie et, sans doute aussi, par la proximité des deux systèmes résonnants permettant une diminution de la réactivité des électrons par compensation partielle de leurs spins.

La grande photosensibilité du squelette du mésobenzodianthrène (hélianthrène) est étonnante dans une molécule maintenue rigide par deux liaisons entre les noyaux anthracéniques. Nous avons voulu voir ce que devenait cette photosensibilité si l'on augmentait encore la rigidité de la structure par une liaison supplémentaire en 8.8'. C'est pourquoi nous avons préparé le mésonaphtodianthrène et son dérivé diphénylé. Ces deux carbures obtenus à partir de la mésonaphtodianthrone n'ont pas donné de photooxyde. L'influence de la lumière produit une photosensibilisation du solvant et une résinification du carbure que l'on peut attribuer à une ébauche de photooxydation.

Au passage on doit noter que la question de la photosensibilité du squelette mésonaphtodianthrénique se trouve en relation avec un problème de biologie, celui de l'hypéricisme On désigne de ce nom une maladie du bétail qui consiste en une photosensibilisation de l'animal par une substance, l'hypéricine, que l'on trouve dans l'*hypericum perforatum* ou herbe de la Saint-Jean. Cette substance a un squelette mésonaphtodianthrénique également et l'on est tenté d'essayer de relier son mode d'action, encore inconnu maintenant, à une photosensibilité de sa molécule.

Si l'on considère l'ensemble des structures étudiées, on ne peut s'empêcher de faire un rapprochement entre leur symétrie et leurs propriétés photochimiques. Dans les molécules symétriques du dianthranyle et du mésonaphtodianthrène, la réactivité se concentre sur les mésosommets extrêmes : ce qui ne permet pas l'accrochage de la

molécule d'oxygène. Au contraire, dans les structures dissymétriques, on observe une photooxydation. Pour le tétraphényldianthryle-1.1', les deux systèmes sont suffisamment indépendants pour donner un bisphotooxyde. Pour le diphénylmésobenzodianthrène, il y a un bouleversement dans la répartition des électrons π ne permettant que la capture d'une seule molécule d'oxygène.

Ce travail peut se diviser en trois parties.

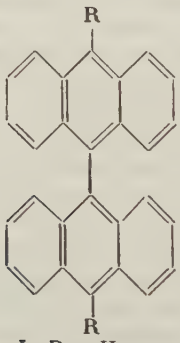
Première partie. — Préparation du tétraphényldianthryle-1.1' et obtention d'un bisphotooxyde.

Deuxième partie. — Le diphénylhélianthrène et son monophotooxyde coloré. Discussion de sa formule.

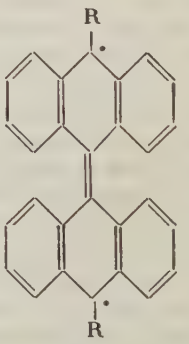
Troisième partie. — Le mésonaphtodianthrène et le diphénylmésonaphtodianthrène.

PREMIÈRE PARTIE

Des essais antérieurs avaient déjà été tentés en vue d'obtenir des bisphotooxydes par Ch. Dufraisse et L. Velluz (1), avec le dianthranyle (I), et le diphényldianthranyle (II). Ces auteurs avaient eu la surprise d'observer que les solutions sulfocarbonées de ces corps résistaient à la photooxydation. Une explication en avait été alors donnée (2), revenant à invoquer un effet de résonance entre les deux noyaux anthracéniques. On peut admettre, en effet, que les deux restes forment un système résonnant unique : l'activité de la molécule est alors reportée, suivant une règle générale, aux extrémités du système, sur les atomes 10 et 10' (III), trop éloignés dans l'espace pour permettre la fixation d'un pont peroxydique entre eux.



I R = H
II R = C_6H_5

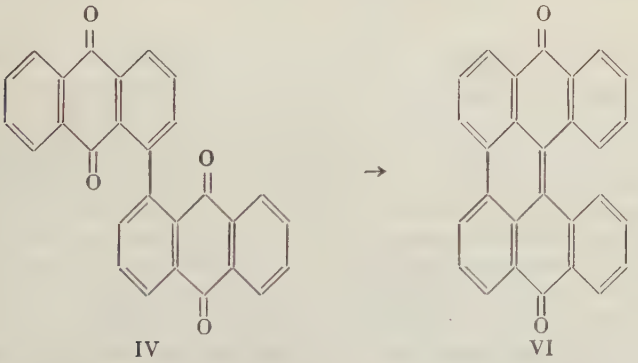


III

Une remarque de Jones (3), parue en 1941, semblerait tendre à remettre en cause cette théorie. Les mésodianthranyles ont des spectres très voisins de ceux des anthracènes simples correspondants (1 et 3) ; selon Jones il faudrait en conclure que, dans les dianthranyles, les mésoméries des deux noyaux anthracéniques resteraient indépendantes, contrairement à ce que postule l'hypothèse de Dufraisse et Velluz. Cette indépendance aurait pour cause l'impossibilité pour les deux noyaux de prendre la disposition coplanaire, à laquelle s'oppose le chevauchement des hydrogènes-α en vis-à-vis. Sans méconnaître l'intérêt de l'objection, on ne peut pas la considérer comme décisive tant que l'on ne connaîtra pas mieux, d'une part, l'influence de la distorsion des molécules sur leur mésomérie et, d autre part, l'influence de la composition des résonances sur le spectre d'absorption. Par contre, les expériences présentées ici apportent un incontestable appui à la théorie de Dufraisse et Velluz.

Pour étayer celle-ci, il fallait vérifier que, si l'on unissait les deux restes anthracéniques par un autre sommet que le méso, on ne devait plus observer une telle interaction des deux systèmes résonnants, et par conséquent, avoir la possibilité d'une bisphotooxydation. Nous avons reconnu cette possibilité lorsque les deux restes sont liés par les carbones 1.1'.

Le dianthraquinonyle-1.1' (IV), nous a servi de matière première. Il était naturel de songer tout d'abord à le réduire en dianthryle-1.1' (V), mais la préparation de ce corps n'a jamais pu être réalisée jusqu'à présent. En effet, la réduction du dianthraquinonyle-1.1' (IV) conduit toujours par une cyclisation supplémentaire à la mésobenzodianthrone (VI), et non au carbure désiré (4).



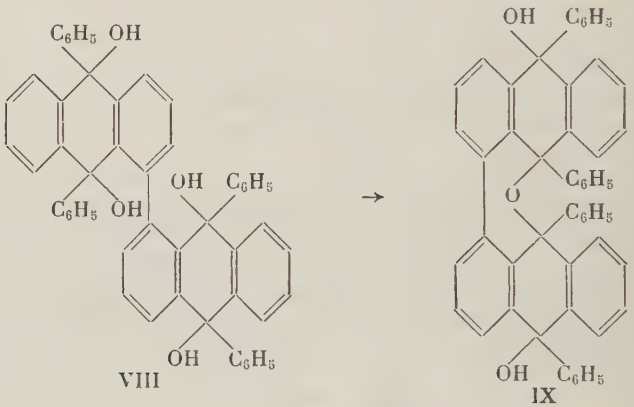
IV VI

Des essais de synthèse directe ont été également tentés par Scholl (5) à partir du chloro-1 anthracène. Mais dans ce cas, la réaction de Gattermann n'a pas lieu ; le chlore n'ayant pas une mobilité suffisante.

Par contre, nous avons préparé le tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' (VII), par phénylation du dianthraquinonyle-1.1' et réduction du tétraquinol obtenu.

Il n'y a pas d'indices permettant de dire que le tétraquinol obtenu soit un mélange d'isomères stéréochimiques : la théorie prévoit cependant 6 isomères, suivant les positions respectives des oxhydryles et des phényles par rapport au plan de la molécule.

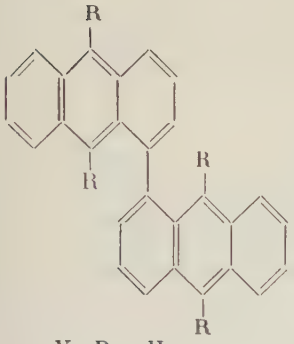
Nous avons essayé de faire la réduction de ce tétraquinol par la méthode habituellement utilisée, c'est-à-dire par l'iodure de potassium en milieu acétique. Mais, dans ce solvant, le bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) donne très rapidement à l'ébullition un éther-oxyde interne, ayant probablement la formule (IX).



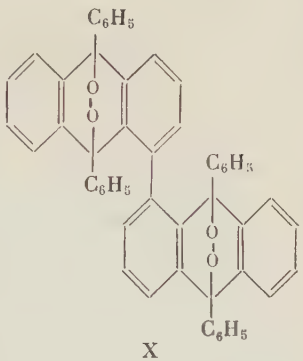
La formation très rapide de cet éther-oxyde interne gêne considérablement la préparation du carbure (VII) par réduction du diquinol. Pour y parvenir, on est obligé d'opérer à 200° en tube scellé.

Les solutions de ce carbure (VII) ont une fluorescence verte intense, qu'elles perdent en 3 minutes d'insolation. Le carbure a donc une photooxydabilité plus grande que celle du diphénylanthracène lui-même. Le photooxyde résultant est incolore, il se dissocie à 190° en dégageant 2 molécules d'oxygène. C'est donc bien un bisphotooxyde (X), le premier corps de ce type qui ait été décrit.

Une seule forme cristalline a été observée alors que deux isomères stéréochimiques auraient pu prendre naissance suivant les positions respectives des deux ponts peroxydiques dans les 2 noyaux anthracéniques.



V R = H
VII R = C_6H_5



X

Une attention toute particulière a été apportée à cette photooxydation et à cette décomposition pour essayer de mettre en évidence l'existence d'un monophotooxyde intermédiaire. Nous avons fait des insolations graduées, mais tous ces essais n'ont montré que l'existence simultanée de carbure et de bisphotooxyde. De même, lors de la décomposition, nous n'avons pas pu mettre en évidence une singularité dans le dégagement de l'oxygène permettant de conclure en faveur de l'existence de deux stades. Les activations photochimique ou thermique du tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' et de son photooxyde se font donc simultanément sur les 4 mésosommets.

Partie expérimentale.

Dianthraquinonyle-1.1' (IV) ($C_{28}H_{14}O_4$). — Nous avons repris la technique de préparation de Ullmann et Minajew (7); rendement 77 o/o.

Le dianthraquinonyle-1.1' cristallise en prismes jaune clair et fond instantanément à 435°-435°5.

Bis(diphényl-9.10dihydroxy-9.10dihydro-9.10anthryle-1) (VIII) ($C_{52}H_{38}O_4$). — A une solution refroidie à — 10° de phényllithium, préparée avec 0,25 g. de lithium, 3 cm³ de bromobenzène et 25 cm³ d'éther anhydre, on ajoute peu à peu 1 g. de dianthraquinonyle-1.1'; on laisse réchauffer à la température ordinaire, que l'on maintient pendant un quart d'heure. On décompose et l'on évapore la solution. Le résidu est entraîné rapidement à la vapeur, lavé avec un peu d'éther, puis recristallisé dans 16 cm³ de xylène environ; rendement 60 o/o.

Le produit blanc, fond à 225°, en perdant une molécule de xylène. Le point de fusion instantané du produit sans solvant est de 309°-310°.

Calc. o/o pour $C_{52}H_{38}O_4$, $C_6H_4(CH_3)_2$: C, 86,49 ; H, 5,81. Tr. : C, 86,04 ; H, 5,96.

Anhydro bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) (IX) ($C_{52}H_{36}O_3$). — 0,1 g. de bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle 1) (VIII) sont mis en suspension dans 10 cm³ d'acide acétique glacial ; on chauffe à l'ébullition pendant 1 heure. Le produit blanc obtenu est recristallisé dans la pyridine. Le nitrobenzène et la tétraline n'en dissolvent que de petites quantités.

L'éther-oxyde du bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9 10 dihydro-9.10 anthryle-1) cristallise en prismes incolores et fond instantanément à 514°-515° [voir, pour la technique de détermination des points de fusion exceptionnellement élevés : Ch. Dufraisse et J. Mathieu (6). On trouvera plus loin un autre point de fusion encore plus élevé]. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 88,15 ; H, 5,12. Tr. : C, 87,78 ; H, 5,16.

Tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' (VII) ($C_{52}H_{34}$). — Toute cette préparation doit être faite à l'abri de la lumière du jour. On chauffe à 200°, en tube scellé, pendant 2 heures 1/2, 1 g. de bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) avec 2 g. d'iodure de potassium, 2 g. d'hypophosphite de sodium et 25 cm³ d'acide acétique. Le produit obtenu, lavé à l'eau chaude et recristallisé dans 12 cm³ de tétraline, est sublimé sous haut vide à 340°-350°.

Le tétraphényl-9.10.9'.10'dianthryle-1.1' obtenu cristallise en prismes jaune clair, et fond instantanément à 405°-406°. Rendement : 70 o/o.

Calc. o/o : C, 94,8 ; H, 5,20. Tr. : C, 94,76 ; H, 5,44.

Nous avons enregistré le spectre du tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' dans l'ultra-violet (1) pour le comparer aux spectres du diphénylanthracène et du diphényldianthranyle (fig. 1). Comme on peut en juger par le tableau suivant, ces trois spectres sont semblables, à part un léger glissement vers le visible dans le sens diphénylanthracène, diphényldianthranyle, tétraphényldianthryle-1.1'. De plus, le diphénylanthracène et le dianthranyle possèdent une bande supplémentaire à 3.230 Å.

(1) Ces déterminations ont été faites en solution dans le chloroforme, sous forme de figures de Hartley corrigées, au spectrographe Jobin et Yvon d'après la technique de Dufraisse et Houpillart (8).

Mésodiphénylanthracène	Diphényldianthranyle	Tétraphényldianthryle-1.1′
3 960 Å	4 040 Å	4 110 Å
3 760 Å	3 870 Å	3 890 Å
3 570 Å	3 610 Å	3 690 Å
3 400 Å	3 400 Å	3 500 Å
3 230 Å	3 230 Å	
2 610 Å	2 610 Å	2 780 Å
2 320 Å	2 320 Å	2 340 Å

Photooxyde de tétraphényl-9.10.9′.10′ dianthryle-1.1′ (X) ($C_{52}H_{34}O_4$). — On répartit en tubes de 20 cm³ une solution de 0,1 g. de tétraphényl-9.10.9′.10′ dianthryle-1.1′ dans 200 cm³ de sulfure de carbone. On insole jusqu'à disparition presque totale de la fluorescence soit 3 minutes environ, puis on évapore la solution sous vide à basse température. Le résidu, lavé à l'éther, est redissous dans un peu de sulfure de carbone. On obtient par concentration un photooxyde blanc. Rendement : 70 o/o.

Le photooxyde de tétraphényl-9.10.9′.10′dianthryle-1.1′ se décompose à 190° en donnant 95 o/o de l'oxygène qu'il devrait théoriquement dégager. Il n'y a pas de dégagement de gaz carbonique. Le point de fusion du carbure brut régénéré est de 395° au lieu de 405°-406° pour le produit pur.

DEUXIÈME PARTIE

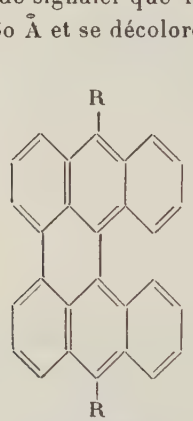
L'union en 1.1′ des noyaux anthracéniques facilitant la fixation photochimique de l'oxygène, nous nous sommes demandé ce qu'il adviendrait de la photooxydabilité de la molécule possédant à la fois une soudure favorable en 1.1′, et une soudure défavorable en 9.9′. A cette fin, nous avons cherché à préparer l'hélianthrène (I), et son dérivé diphénylé (II), à partir de l'hélianthrone ou mésobenzodianthrone (III). Dans une telle structure, le double accrochage des deux noyaux anthracéniques augmente la rigidité de la molécule qui devient plane, mise à part une légère distorsion due à l'empêchement stérique entre les atomes d'hydrogène portés par les carbones 8.8′. On devrait donc trouver, dans une telle molécule, une mésomérie analogue à celle du dianthranyle, les deux restes anthranyles ne

réagissant plus comme systèmes résonnants indépendants. En particulier, on pourrait avoir comme formule limite, celle qui correspond à un découplement d'électrons sur les carbones 10 et 10', reportant l'activité de la molécule d'hélianthrène sur ces sommets, et par conséquent, empêchant la photooxydation de se produire dans les deux noyaux anthracéniques. *A priori*, la rigidité de la molécule et sa mésomérie analogue à celle du dianthranyle auraient fait supposer que la molécule d'hélianthrène ne devait pas être photooxydable.

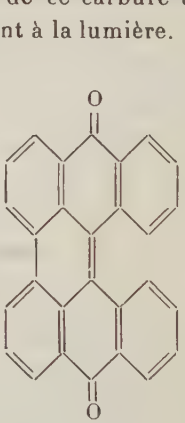
Nous avons eu, au contraire, la surprise de constater la très grande sensibilité photochimique de cette structure.

L'hélianthrone, ou mésobenzodianthrone (III), est connue depuis les travaux de Scholl et Mansfeld en 1908-1910 (4).

L'hélianthrène, ou mésobenzodianthrène (I), carbure correspondant à l'hélianthrone, n'a jamais été isolé à l'état pur. E. Clar (9), en 1941, déclare ne l'avoir obtenu que souillé de son dérivé dihydrogéné. Presque simultanément, Brockmann et ses collaborateurs (10), à propos de leur étude sur l'hypéricine, signalent qu'ils ont obtenu également par la méthode de Clar une petite quantité d'un corps rouge, lequel, après chromatographie, cristallisait en aiguilles rouge violacé. Ils ne donnent ni point de fusion, ni résultat d'analyses, mais se contentent de signaler que les solutions de ce carbure absorbent à 5640 et 5230 Å et se décolorent rapidement à la lumière.



I R = H
II R = C_6H_5



III

Nous avons repris ces deux travaux avec l'espoir de les améliorer, mais nous n'avons pas mieux réussi que leurs auteurs. La préparation est, en effet, rendue délicate par la tendance de l'hélianthrone à subir une cyclisation complémentaire en mésonaphtodianthrone, et par la grande sensibilité de l'hélianthrène à l'oxygène.

D'après nos observations sur le dérivé diphénylé, il est d'ailleurs à

supposer que le produit, isolé par Brockmann au moyen de la chromatographie, est souillé de produits oxydés.

Nous avons mieux réussi avec la préparation du mésodiphénylhélianthrène (II), carbure qui, à la différence du précédent, n'avait même pas été entrevu auparavant.

Il s'obtient par phénylation de l'hélianthrone. Cette réaction a d'abord été faite avec le bromure de phénylmagnésium. Le quinol ainsi préparé est très difficile à séparer des huiles qui l'accompagnent en abondance ; c'est pourquoi nous avons préféré l'emploi du phényllithium qui donne moins de réactions accessoires. Il est même à recommander, bien que cela ne soit pas absolument nécessaire, d'opérer par agitation en présence de billes de verre dans un flacon bouché. La réaction se fait alors à froid, et se trouve beaucoup plus rapidement terminée qu'avec les autres modes d'agitation habituellement employés.

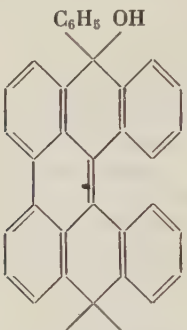
La purification du diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol (IV) obtenu nous a causé beaucoup d'ennuis, par suite de la facilité avec laquelle ce corps donne des associations exceptionnellement stables avec les solvants. Il nous paraît utile de donner quelques détails sur cette particularité qui nous a empêché longtemps d'obtenir des analyses correctes jusqu'au moment où a été trouvée la cause des écarts, c'est-à-dire le solvant retenu malgré des chauffages prolongés sous vide, à des températures relativement élevées. Nous avons utilisé tout d'abord le sulfure de carbone parce qu'il éliminait très facilement les dernières traces d'impuretés colorées. Nous obtenions ainsi un produit qui, séché à 100° sous vide, ne perdait pas de poids. Il possédait un double point de fusion, l'un à 236°, l'autre à 293°. Une étude des pertes de poids à chaud nous a montré qu'il fallait atteindre une température de 200° pour obtenir le départ du sulfure de carbone ; cette stabilité inhabituelle du solvate a lieu également avec d'autres solvants. Le benzène donne une association qui ne se dissocie que vers 215°, et fond à 231°. Chose singulière le dioxane, pourtant moins volatil que les précédents, donne un solvate dissociable à température beaucoup plus basse ; il nous a servi à la préparation du quinol privé de solvant. L'alcool éthylique et l'éther ne donnent pas de combinaison.

A titre de vérification de la formule du diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol, nous avons préparé les éthers diméthylique (V) et diéthylique (VI), ce sont deux corps incolores (1) fondant respectivement à 288° et 245°.

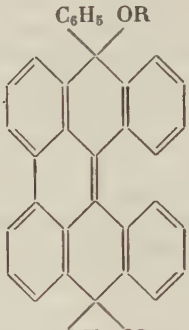
---

(1) Le diquinol est jaune, alors que ses éthers diméthylique et diéthylique sont blancs ; il y a là une singularité dont l'explication nous échappe. Elle tient peut-être à une ionisation partielle des oxhydryles, que ne peuvent pas donner les alcoxyles

Une autre confirmation se trouvera au chapitre suivant ; elle consiste en la cyclisation photochimique en diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol.



IV



V $R = CH_3$
VI $R = C_2H_5$

La réduction du diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol se fait facilement par la méthode à l'iodure de potassium en milieu acétique. On obtient ainsi le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène (II), corps rouge violet très foncé.

La purification de ce corps est rendue extrêmement difficile par sa grande photosensibilité. Toutes les manipulations du diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène ont dû être faites à l'abri complet de la lumière du jour : seule une lumière électrique voilée a été utilisée.

Nous avons ensuite été gêné dans la purification même du produit. Les cristallisations sont difficiles à cause de la faible solubilité dans les solvants usuels et surtout de l'intensité de la coloration donnant de véritables encres opaques. Une sublimation sous vide poussé ne donne pas de bons résultats car le produit se décompose partiellement.

Nous avons pensé, en nous inspirant des travaux de Brockmann sur l'hélianthrène, faire une purification par chromatographie. Les analyses, cependant, révélaient toujours la présence d'oxygène en proportion variant de 2,5 à 4 o/o. Malgré toutes les précautions précédentes prises contre la lumière, et même en faisant la chromatographie dans le noir absolu, nous n'avons jamais pu éviter la formation de ces dérivés oxydés. Force nous a donc été d'abandonner ce procédé.

Nous avons donc cherché à réduire cette purification au minimum en portant tout notre soin sur celle du quinol de départ. Nous avons pu éviter ainsi la manipulation de solutions de diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène et diminuer par ce moyen les risques d'oxydation du produit.

Le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène est caractérisé par une

bande très accentuée à 5 800 Å, une autre plus faible à 5 475 Å et trois autres encore plus faibles de part et d'autre de 7 000 Å (fig. 2).

Le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène est très sensible à la lumière lorsqu'il est en solution, surtout dans le sulfure de carbone; une solution au 1/10.000 environ dans ce solvant, exposée en couche peu épaisse à la lumière solaire directe, perd sa coloration violette

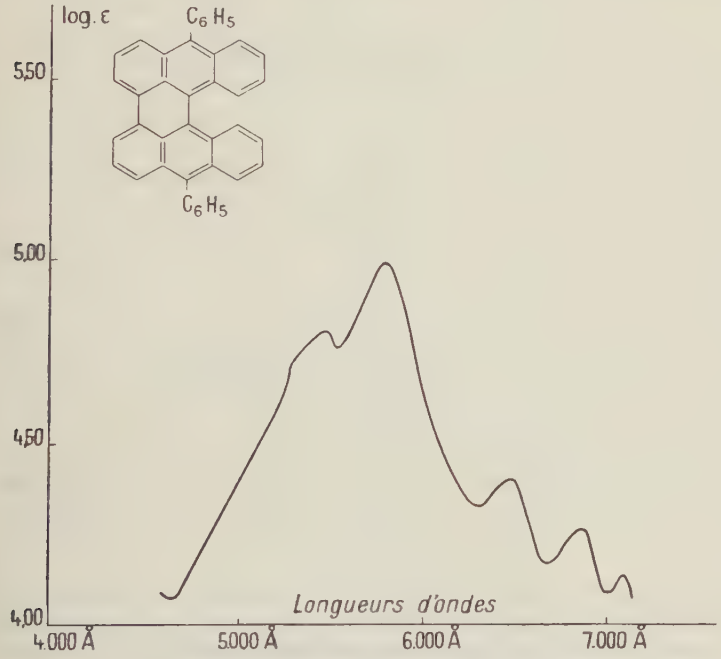


Fig. 2. — Spectre d'absorption, en benzène, du diphényl-10-10′ mésobenzodianthrène (mésodiphénylhélianthrène).

intense et devient jaune clair en une fraction de seconde. Le photooxyde ainsi préparé, avec des rendements de 80 à 90 o/o de la théorie, se présente sous forme de prismes jaunes. C'est le premier photooxyde coloré décrit dans la littérature; cette particularité nous a incité à vérifier que le produit isolé n'était ni un intermédiaire, ni un produit de décomposition du véritable photooxyde. Des essais de photooxydation partielle n'ont donné qu'un mélange de cristaux de diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène et de cristaux jaunes de photooxyde sans traces d'autres corps. De même,

par exposition prolongée, le photooxyde se résinifie peu à peu, sans donner de produits isolables.

Le photooxyde obtenu est solvaté par le sulfure de carbone Il ne perd son solvant qu'en se décomposant; chauffé à 180°, il dégage, sans fondre, une molécule d'oxygène avec un rendement de 90 o/o par rapport à la théorie d'un monophotooxyde.

Etant donné que nous avions des difficultés dans l'interprétation de la formule du photooxyde, il a fallu démontrer, avec toute la sécurité désirable, que nous étions bien en présence d'un monophotooxyde. Nous avons déterminé, en faisant un bilan de la décomposition, le pourcentage d'oxygène se trouvant dans la molécule. Les chiffres de 6,66 o/o et de 5,36 o/o trouvés, encadrent le pourcentage théorique calculé pour un monophotooxyde qui est de 5,98 o/o. Or la présence de deux molécules d'oxygène correspond à une composition centésimale de 11,25 o/o, il n'y a donc aucun doute sur la constitution.

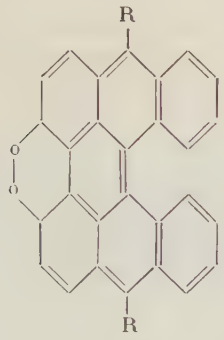
La place de cette molécule d'oxygène n'a pu être déterminée exactement par l'expérimentation directe. Il est cependant permis de faire quelques hypothèses.

On doit rejeter une fixation en 9.10 sur l'un des deux noyaux anthracéniques, parce que, dans ce cas, rien ne pourrait s'opposer à la photooxydation de l'autre noyau, donc à la formation d'un bis-photooxyde. Nous avons pris soin de vérifier, par une insolation prolongée, que celui-ci ne se formait pas.

Une fixation extérieure à la structure, entre les positions 2.2′ (VII), semble devoir être également à rejeter. Le phénanthrène (VIII), en effet, ayant la même structure, ne se photooxyde pas : il en est de même pour le mésonaphtodianthrène comme on le verra dans le chapitre suivant.

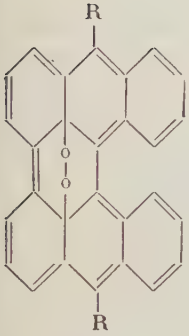
Restent seules à envisager les possibilités de fixation dans le noyau central. Elles sont au nombre de deux : soit entre les deux carbones non numérotés (IX), soit entre les deux carbones 1′9 (X).

La première de ces deux hypothèses aurait pu paraître acceptable, mais la construction du modèle réel correspondant a révélé l'existence de tensions inadmissibles, vu la formation très facile du photooxyde et sa stabilité.

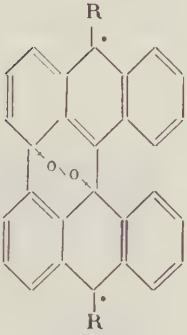


VII

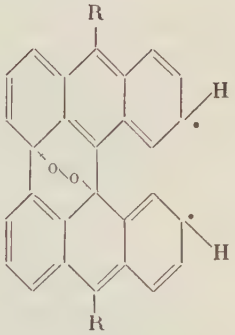
VIII



IX



X



XI

A l'égard de la deuxième possibilité, on peut mettre en évidence dans la formule de l'hélianthrène un enchaînement nucléaire de type anthracénique qui se développe dans la figure par les carbones 1.2.3.4.9.9'. 10'.1' et les carbones intermédiaires non numérotés. On peut envisager, dans cette structure, la fixation photochimique de l'oxygène suivant le mode habituel, c'est-à-dire entre les positions 1'.9. La construction du modèle correspondant à cette formule ne montre pas de tension. Cependant cette constitution soulève deux objections : la première est le découplement obligatoire de deux électrons, ce qui fait de la molécule un diradical et devrait lui conférer par conséquent la réactivité spéciale que l'on attribue aux radicaux, en particulier l'autooxydabilité thermique et l'instabilité. La proximité des deux systèmes, où résonnent ces deux électrons, permettrait peut-être cependant d'expliquer une atténuation de leur activité par compensation partielle de leurs spins.

D'autre part, l'état diradicalique n'est pas à considérer ici comme facteur de fragilité, parce que les électrons célibataires appartien-

nent indifféremment, non seulement aux sommets 10.10′ ou 7.7′ comme dans les figures X et XI, mais également à 2 et 2′, 4 et 4′, 5 et 5′ et aux deux paires de sommets non numérotés entre 8 et 9, 8′ et 9′ puis 9 et 1, 9′ et 1′. De cette large diffusion doit résulter un effet accentué de résonance, d'où une forte stabilisation de la structure et une cause certaine de diminution de la réactivité.

La deuxième objection vient de ce que la formule (X) fait du photooxyde un photooxde de pérylène, l'hélianthrène étant un dibenzopérylène. Or, ainsi que nous l'avons vérifié, le pérylène ne fixe pas l'oxygène photochimiquement. Mais cette différence de photooxydabilité est attribuable aux mêmes raisons qui expliquent la différence existant entre celle du naphtalène et de l'anthracène. La deuxième objection n'est donc pas à retenir.

Mais il n'y a pas que des objections à faire à l'hypothèse de l'état diradicalique : à son actif il faut porter la coloration, qu'elle explique tout naturellement, alors que c'est une propriété anormale pour un photooxyde, tous ceux qui ont été décrits jusqu'ici étant incolores. C'est un argument de poids en faveur de la formule (X).

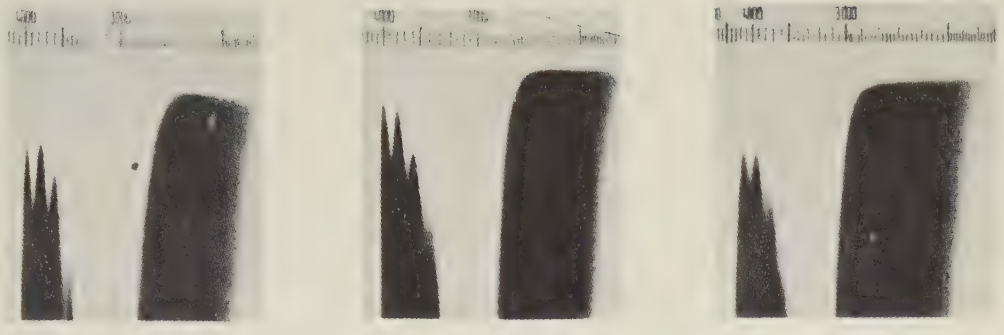
En conséquence, nous pensons pouvoir proposer la formule (X), pour le photooxyde de diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène.

Partie expérimentale.

Hélianthrone (III) ($C_{28}H_{14}O_2$). — Nous nous sommes servi de la méthode de Scholl et Mansfeld (4). Après recristallisation dans le xylène à l'abri de la lumière, on obtient des aiguilles prismatiques à reflets bleus, fondant en se décomposant à 296°, alors que le chiffre indiqué par les auteurs est de 280°. Rendement : 87 o/o.

Calc. o/o : C, 87,93 ; H, 3,82. Tr. : C, 88,07 ; H, 3,80.

Diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol (IV) ($C_{40}H_{26}O_2$). — On broie 5 g. d'hélianthrone dans un flacon de 400 cm³ environ, rempli au tiers de billes de verre de 2,5 mm. de diamètre. Après 2 heures d'agitation, on ajoute 100 cm³ d'éther anhydre et on remet à la secoueuse pendant 1/2 heure. D'autre part, on prépare une solution éthérée de phényllithium avec 100 cm³ d'éther, 10 cm³ de bromobenzène et un excès de lithium métallique. Cette solution, décantée et filtrée sur laine de verre, est introduite dans le flacon où se trouve la suspension d'hélianthrone. On observe une forte coloration bleue et un léger échauffement. On brasse par rotation sur un tourniquet lent (1 tour par seconde environ), pendant 1 heure 1/2, en ayant soin d'opérer à l'abri de la lumière. Le traitement habituel donne une solution éthérée, rouge pâle, et quelquefois, un léger résidu d'hélian-



a *b* *c*

Fig. 1. — Figures de Hartley corrigées (8).

a = mésodiphénylanthracène,
b = diphényldianthranyle,
c = tétraphényldianthryle 1-1′.

Nota : la bande la plus faible, très nette sur le cliché, ne ressort pas au tirage.

throne n'ayant pas réagi. On purifie par lavage au sulfure de carbone et trois recristallisations dans le dioxane. Le produit obtenu, cristallisé en prismes jaune clair, contient 2,5 molécules de solvant pour 1 molécule de quinol. Il fond à 150° et ne se dissocie qu'au voisinage de cette température. On chasse la totalité du dioxane par chauffage à 145°-155°, sous vide de 11 mm. de mercure, pendant 20 minutes. On peut également obtenir le départ du solvant par dissolution du quinol solvaté, dans l'alcool absolu et reprécipitation par amorçage.

Le diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol, privé de solvant, est jaune pâle. Il a alors un point de fusion de 292°-293°. Rendement : 50 o/o.

Calc. o/o : C, 89,19 ; H, 4,86. Tr. : C, 89,29 ; H, 4,89.

Le diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol donne des associations avec d'autres solvants que le dioxane.

Par recristallisation dans le benzène, on obtient de longues aiguilles jaunes qui se désolvatent vers 215° et fondent vers 231°. Ce produit contient 0,6 molécule de solvant pour 1 molécule de quinol.

Avec le sulfure de carbone, on a également une association. Ce solvate, cristallisé en prismes obliques jaunes, contient 0,5 molécule de solvant par molécule de quinol. Il fond en se décomposant à 236°. A cette température, le produit fondu s'altère rapidement.

Calc. o/o pour $2(C_{40}H_{26}O_2)$, CS_2 : C, 84,34 ; H, 4,54. Tr. : C, 84,49 ; H, 4,64.

Ces diverses associations données par le quinol ont les caractères habituels des solvates : le déplacement d'un solvant par un autre se fait assez facilement. Une recristallisation dans le dioxane du produit solvaté par le CS_2 donne le produit solvaté par le dioxane ; de même avec le benzène. Il y a donc déplacement par effet de masse, ce qui permet, dans la purification du produit, d'employer le sulfure de carbone que l'on peut ensuite facilement éliminer.

Une propriété exceptionnelle commune à ces solvates est leur grande stabilité à la chaleur ; ils ne se dissocient, en effet, qu'à proximité de leur température de fusion. Nous avons fait une étude systématique sur le produit solvaté par le sulfure de carbone ; on n'observe aucune perte de poids, par un chauffage à 100°, durant 1/2 heure, sous vide de 11 mm. de mercure ; à 150° pendant 20 minutes, on chasse 40 o/o seulement du solvant. Il faut arriver à la température de 200° pendant le même temps pour avoir un départ complet du solvant pourtant très volatil.

Ether éthylique du diphényl-10.10'mésobenzodianthraquinol (VI) ($C_{44}H_{34}O_2$). — On dissout 0,1 g. de diphényl-10.10' mésobenzo-

dianthraquinol solvaté, dans 10 cm³ d'alcool éthylique absolu. A cette solution jaune, à fluorescence bleue intense, on ajoute une trace d'acide sulfurique ; on porte à l'ébullition pendant quelques minutes : la solution vire au rouge groseille et laisse déposer un produit cristallisé en fuseaux que l'on essore et lave à l'eau chaude. Par recristallisation lente dans l'éther, on a un produit blanc de point de fusion 245°. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 88,88 ; H, 5,76. Tr. : C, 88,80 ; H, 5,83.

L'éther éthylique donne par réduction au moyen de l'iodure de potassium en milieu acétique, le diphényl-10.10' mésobenzodianthrène. La réaction se fait un peu plus difficilement qu'avec le quinol lui-même : il est nécessaire, en effet, de chauffer à l'ébullition pendant 1/2 heure. Le carbure obtenu a été identifié par la forme de ses cristaux et par ses bandes d'absorption en solution benzénique.

Ether méthylique du diphényl-10.10'mésobenzodianthraquinol (V) ($C_{42}H_{30}O_2$). — L'éther méthylique a été préparé suivant la même méthode, en remplaçant l'alcool éthylique absolu par l'alcool méthylique. C'est également un corps blanc fondant à 288°.

Diphényl-10.10'mésobenzodianthrène ou mésodiphénylhélianthrène (II) ($C_{40}H_{24}$). — Les opérations sont effectuées à l'abri de la lumière du jour avec une lumière artificielle aussi faible que possible. On chauffe 2,75 g. de diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol, solvaté dans le dioxane, 2 g. d'iodure de potassium et 2 g. d'hypophosphite de sodium dans 30 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après 5 minutes d'ébullition, on essore le produit violet formé, et on lave avec quelques centimètres cubes d'acide acétique chaud, puis à l'eau bouillante et enfin avec un peu d'éther anhydre.

Le diphényl-10.10' mésobenzodianthrène ainsi obtenu se présente sous forme de prismes violets fondant à 371°. Rendement : 95 o/o.

Calc. o/o : C, 95,20 ; H, 4,80. Tr. : C, 95,37 ; H, 4,79.

Le diphényl-10.10' mésobenzodianthrène est assez peu soluble dans l'éther, le benzène et ses homologues. Ses solutions cependant montrent, même aux grandes dilutions, une intensité de coloration remarquable.

Nous avons tracé la courbe d'absorption dans le visible (fig. 2) de ce carbure en solution benzénique. Nous avons été obligé d'utiliser des concentrations assez faibles pour pouvoir garder une précision suffisante dans les mesures. Nous étions alors gêné par la photooxydation du produit qui provoquait une diminution d'environ moitié, de la valeur du coefficient d'absorption en l'espace d'une 1/2 heure environ.

Pour parer à cette cause d'erreur nous avons réduit autant que possible la durée des mesures : en outre plusieurs points de la courbe ont été déterminés individuellement sur des solutions récentes.

Les maximums d'absorption en benzène sont les suivants :

$\lambda = 7\,100$ Å	$\varepsilon = 14\,150$	$\log \varepsilon = 4{,}15$
$\lambda = 6\,900$ Å	$\varepsilon = 19\,000$	$\log \varepsilon = 4{,}27$
$\lambda = 6\,500$ Å	$\varepsilon = 26\,100$	$\log \varepsilon = 4{,}42$
$\lambda = 5\,800$ Å	$\varepsilon = 97\,850$	$\log \varepsilon = 4{,}99$
$\lambda = 5\,475$ Å	$\varepsilon = 63\,150$	$\log \varepsilon = 4{,}80$

Photooxyde du diphényl-10.10'mésobenzodianthrène (X) ($C_{40}H_{24}O_2$). — On dissout 0,5 g. de diphényl-10.10' mésobenzodianthrène dans 500 cm³ de sulfure de carbone redistillé. Cette solution violette est insolée dans un ballon de 1 500 cm³ : en agitant constamment, la décoloration est obtenue en 1 minute par beau soleil. La vitesse de photooxydation est augmentée si l'on opère sous faible épaisseur. On porte à l'obscurité et on évapore sous vide de 15 à 20 cm. de mercure de façon à ne pas dépasser la température de 15° environ.

La solution, concentrée à une dizaine de centimètres cubes, est mise sur verre de montre et amorcée. On lave avec un peu d'éther anhydre et l'on obtient un corps jaune qui est le photooxyde de diphényl-10.10' mésobenzodianthrène solvaté de sulfure de carbone. Rendement : 85 o/o.

Le produit se présente sous forme de petits bâtonnets prismatiques jaune clair. Lors de la décomposition à 180°, il dégage, à l'état libre, 65 à 85 o/o de son contenu d'oxygène. Le sulfure de carbone est alors en majeure partie retenu par un piège refroidi au mélange acétone-neige carbonique. Une partie est également absorbée par la graisse des robinets. La solvatation ne peut donc pas être obtenue par pesée directe.

Nous avons dressé un bilan complet de l'opération pour déterminer, avec le plus de précision possible, la quantité d'oxygène se trouvant réellement dans la molécule, et la solvatation exacte du produit.

La somme des poids du gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) et du résidu solide donne le poids de photooxyde non solvaté mis en jeu ; la différence avec le poids initial représente la quantité du solvant. On calcule la quantité d'oxygène contenue dans le gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) et on détermine par l'analyse centésimale la teneur en oxygène du résidu ; on déduit de là le pourcentage d'oxygène qui se trouvait dans la molécule du photooxyde non solvaté. Dans deux mesures différentes, nous avons obtenu une proportion d'oxygène de 6,66 o/o et 5,36 o/o, résultats qui encadrent la valeur théorique calculée pour un monophotooxyde, soit 5,98 o/o. L'écart n'est pas excessif pour le

mode de détermination de l'oxygène résiduel qui a lieu par différence dans une combustion. En tout cas, il ne laisse aucune incertitude sur le nombre de molécules d'oxygène contenu dans le photooxyde puisque le pourcentage théorique serait de 11,25 o/o pour 2 molécules.

Il est à souligner, en outre, que l'hydrocarbure est régénéré, à la pyrolyse du photooxyde, dans des proportions correspondant exactement à la libération d'une molécule d'oxygène ; c'est une confirmation décisive de la composition monophotooxydique admise.

Tableau groupant les principales données des bilans.

Poids initial de photooxyde solvaté (g.)	0,053	0,0572	0,0673	0,1518
Volume de gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) (cm^3)	1,50	2,05	2,27	3,95
Volume de O_2 dégagé à l'état libre (cm^3)	1,37	1,50	2,20	3,80
Poids de gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) (g.)	0,0019	0,0030	0,0032	0,0052
Poids du résidu (g.)	0,048	0,0489	0,0583	0,1372
Poids du photooxyde non solvaté (= résidu + gaz)	0,0499	0,0519	0,0615	0,1424
Solvatation évaluée par différence (en molécules)	0,43	0,64	0,66	0,46
Solvatation calculée d'après les analyses centésimales			0,61	0,55
o/o de O_2 total trouvé dans la molécule de photooxyde non solvaté			6,6	5,36
o/o de O_2 libre dégagé, rapporté au monophotooxyde	65,5	69,1	85,6	63,8
o/o d'hydrocarbure régénéré (dosage spectrographique dans le résidu)		69	83,8	61,6

La solvatation est de 0,60 molécule de sulfure de carbone environ, par molécule de photooxyde ; elle n'est pas diminuée par une perte de poids à 100° sous vide.

La combustion du produit solvaté demande quelques préeautions pour éviter les explosions : elle doit être conduite très lentement. Les résultats obtenus sont satisfaisants, surtout si l'on tient compte de l'habituelle fluctuation des teneurs en solvants dans les solvates :

C o/o	84,16	84,41	85,04
H o/o	4,00	4,03	3,93
Diff. à 100 o/o	11,84	11,56	11,03

Calc. o/o pour $C_{40}H_{24}O_2 + 0{,}6\ CS_2$: C, 83,75 ; H, 4,15. Diff. à 100 o/o = 12, 1.

Calc. o/o pour $C_{40}H_{24}O_4$: C, 84,47 ; H, 4,25 ; O, 11,25.

Les chiffres précédents montrent que les teneurs centésimales en carbone et en hydrogène du photooxyde sont insuffisantes pour déterminer sa véritable nature et pourraient même induire en erreur, les pourcentages calculés pour un bisphotooxyde étant voisins des chiffres trouvés. Un bilan de la décomposition thermique, comme nous l'avons fait, permet, seul, de lever toutes les incertitudes.

TROISIÈME PARTIE

Le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène se photooxydant très facilement malgré la rigidité de sa molécule, nous avons voulu vérifier si la molécule possédant une liaison supplémentaire entre les carbones 8 et 8′, et par conséquent plus rigide encore, ne pouvait, elle aussi, fixer l'oxygène photochimiquement. C'est pourquoi nous avons préparé le mésonaphtodianthrène (III) et son dérivé diphénylé en 10.10′ (III *bis*), à partir de la mésonaphtodianthrone (V). Les trois liaisons entre les deux restes anthracéniques donnent une structure rigoureusement plane à la molécule.

Il est à noter, accessoirement, que l'étude des propriétés photochimiques de tels carbures constitue un premier pas vers l'étude générale de la photooxydation des carbures polynucléaires aromatiques plans, dont le coronène est le type, et dont la limite extrême est le feuillet élémentaire du graphite.

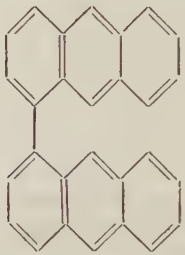
A l'opposé de celle du mésobenzodianthrène (hélianthrène) (II), la structure du mésonaphtodianthrène (III), d'après nos essais, ne s'est pas révélée apte à former de photooxyde ; elle se rapproche en cela de celle du dianthranyle. Si l'on considère maintenant l'ensemble des quatre structures I, II, III, IV, on a l'impression d'un comportement plutôt capricieux : deux noyaux anthracéniques reliés entre eux sont photooxydables ou non suivant la place de la liaison commune ; de plus, deux liaisons sont plus favorables à la réaction qu'une seule, mais trois liaisons l'empêchent. Il y a pourtant une régularité à noter dans cet apparent désordre, les quatre structures forment deux groupes du point de vue de leur symétrie par rapport à un axe passant par les quatre mésosommets : deux sont symétriques, I et III, les deux autres, II et IV, ne le sont pas. Or le groupement est le même au regard de la photooxydabilité. Il est bien tentant de relier entre elles ces deux particularités, et d'attribuer la possibilité de formation des photooxydes à la dissymétrie du nuage des électrons π autour de l'axe commun aux quatre mésommets. Ce simple rapprochement évoque alors irrésistiblement la théorie de Ch. Dufraisse et L. Velluz concernant I et à laquelle il apporte un appui singulièrement fort. Dans les structures symétriques I et III,

la réactivité se concentre aux deux pôles du système résonnant, qui sont alors trop éloignés pour « pincer » une molécule d'oxygène ; les premiers temps de la photooxydation doivent sans doute se réaliser, mais la molécule d'oxygène s'échappe aussitôt et l'on ne perçoit aucun autre symptôme de cette ébauche de réaction, que la photosensibilisation du solvant et la résinification du corps.

I

II

III R = H
III *bis* R = C_6H_5



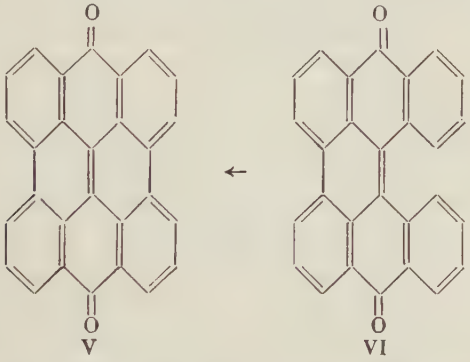
IV

L'objection à ce raisonnement que nous avons discutée plus haut dans le cas I, tombe entièrement dans le cas de III, puisqu'il n'y a pas ici la distorsion, par encombrement spatial, des plans des deux noyaux anthracéniques, qui en était la base. La molécule III étant certainement plane, il n'y a aucune difficulté à lui attribuer un système résonnant unique, avec activité photochimique centrée sur les deux mésosommets extrêmes. Vu les analogies de comportement photochimique, la même conclusion doit s'appliquer au cas de I, ce qui justifie la théorie en cause.

Au contraire, dans les structures non symétriques, II et IV, la même cause d'empêchement ne joue plus. Deux cas sont ici à distin-

guer : celui de IV, où les deux mésosystèmes sont assez indépendants pour avoir des comportements séparés et où se forme un bisphotooxyde (voir 1re partie), puis celui de II, auquel correspond une désorganisation complète des mésosystèmes, lesquels perdent leur suprématie pour le partage des électrons π : il se fait alors une nouvelle distribution électronique à pôles d'activité assez rapprochés pour permettre à nouveau la capture d'une molécule d'oxygène (voir 2e partie).

La mésonaphtodianthrone (V) est connue depuis les travaux de Scholl et Mansfeld, en 1910 (4), qui l'ont préparée par oxydation des solutions sulfuriques de mésobenzodianthrone (VI), par l'anhydride chromique. On peut également employer le chlorure d'aluminium pour faire la même réaction (4, voir aussi 11).



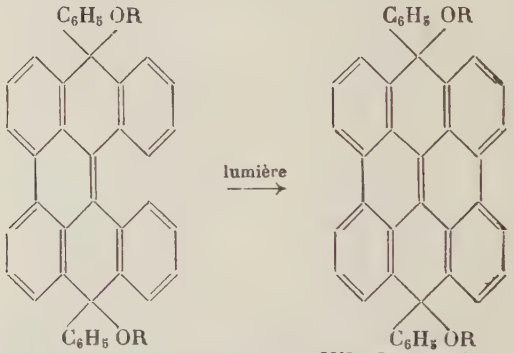
V VI

Cette cyclisation est très facile à réaliser : Meyer, Bondy et Eckert (12) ont en effet observé que les solutions acétiques de mésobenzodianthrone précipitent quantitativement de la mésonaphtodianthrone lorsqu'elles sont exposées à une lumière intense. Nous avons repris cette réaction qui a également lieu dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone. Il était intéressant de rechercher s'il ne s'y formait pas un photooxyde intermédiaire, instable, dont la décomposition aurait expliqué le départ de la molécule d'hydrogène. La formation de ce terme de passage ne semble pas avoir lieu, car la vitesse de réaction ne paraît pas dépendre du solvant employé : en particulier, le sulfure de carbone n'est pas accélérateur, alors qu'il l'est généralement pour la formation des photooxydes. D'autre part, une photooxydation faite à la température de — 60° ne nous a pas permis d'isoler ou de mettre en évidence la production éphémère d'un tel produit ; l'apparition du précipité de mésonaphtodianthrone est juste retardée de quelques secondes, ce qui doit être rapporté aux conditions d'irradiation, moins bonnes avec le dispositif réfrigérant utilisé.

Cette photodéshydrogénation a été utilisée comme méthode de préparation. En solution benzénique, la réaction est totale en quelques heures et permet d'obtenir directement un produit très pur.

Le point de fusion de cette quinone est anormalement élevé. Les auteurs ne le mentionnent pas. Nous avons pu le déterminer grâce à la technique spéciale du laboratoire (6) rappelée plus haut La mésonaphtodianthrone fond instantanément à 600°-602°. Cette température anormalement haute pour un produit organique, peut s'expliquer par le poids moléculaire élevé et surtout par la grande symétrie de la molécule.

Nous avons étendu la réaction de photodéshydrogénation aux dérivés de la mésobenzodianthrone, décrits dans le chapitre antérieur, soit : le diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol et ses éthers méthylique et éthylique. C'est même un moyen plus commode de préparation que la méthode de phénylation directe.



VII R = — H
VIII R = — CH_3
IX R = — C_2H_5

Nous avons cependant utilisé ces deux modes d'obtention pour identifier les produits obtenus.

La préparation du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol (VII), par action du phényllithium sur la mésonaphtodianthrone (V), se trouve gênée du fait de l'insolubilité de celle-ci dans les solvants usuels.

Nous avons été obligé, là encore, d'utiliser l'agitation en présence de billes de verre, sans réussir toutefois à rendre la réaction totale. L'isolement du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol formé demande des précautions spéciales ; en effet, ce corps est sensible aux acides et en particulier à l'acide chlorhydrique qui le transforme en produits colorés en vert foncé. L'hydrolyse doit donc se faire en milieu alcalin. Le quinol est obtenu sous forme de prismes. Sa coloration, jaune, est aussi imprévue que celle du diphényl-10.10′ mésobenzodian-

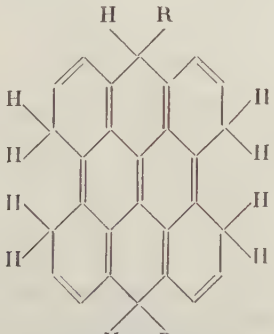
thraquinol et doit être attribuée aux mêmes raisons. Ici encore les éthers sont incolores (VIII et IX).

Le passage à l'hydrocarbure se fait par la méthode habituelle. Il y a toujours formation d'un dérivé hydrogéné jaune en faible quantité. Cette proportion augmente avec la durée de la réaction et la température ; si l'on opère en tube scellé à 200°, on n'obtient que ce corps jaune. Par analogie avec le cas du corps non phénylé (15), nous l'avons considéré, sans autre étude, comme l'hexahydrodiphényl-10.10'mésonaphtodianthrène (X). Le diphénylmésonaphtodianthrène (III *bis*) pur est obtenu sous forme d'aiguilles bleu foncé par la méthode de déshydrogénation utilisée au laboratoire et qui consiste en une sublimation sous haut vide, en présence de litharge (13 et 14).

Les essais de photooxydation de ce carbure ont été vains. Les solutions de diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène insolées pendant 15 heures en plein soleil sont à peine attaquées. La photooxydation a cependant été essayée avec agitation pour assurer un renouvellement constant des surfaces et une saturation du solvant en oxygène. La durée des insolations en sulfure de carbone est limitée par l'altération du solvant. Pour éviter ceci, nous avons fait également des insolations dans l'éther. Dans les deux cas, il se fait un dépôt marron insoluble, sauf dans l'acide sulfurique concentré. Il semble donc qu'il y ait photosensibilisation du solvant d'une part, et, d'autre part, une résinification du produit lui-même.

Nous avons en outre recherché si l'hydrocarbure non phénylé n'était pas plus photosensible.

Le mésonaphtodianthrène (III), carbure correspondant à la mésonaphtodianthrone, a été préparé pour la première fois en 1934 par Scholl et Meyer (15). Ces auteurs ont obtenu, en réduisant la quinone par le mélange de phosphore et d'acide iodhydrique, un produit jaune qui, cristallisé dans la pyridine, correspondait à l'hexahydromésonaphtodianthrène (XI) :

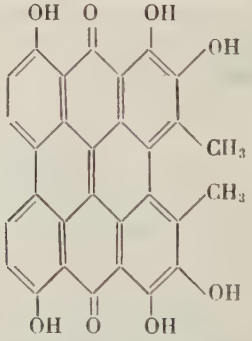


XI R = H
X R = C_6H_5

La sublimation de ce corps en présence de cuivre sous courant d'hydrogène à 500° donne le mésonaphtodianthrène. En 1941, E. Clar (16) indique que la réduction de la mésonaphtodianthrone par sa méthode donne directement du mésonaphtodianthrène. Par ce moyen, nous avons toujours obtenu un mélange du carbure et de son dérivé hexahydrogéné en proportions variables, suivant la température à laquelle s'effectue la réaction. La séparation de ces deux corps étant trop difficile, il est préférable d'utiliser notre méthode de déshydrogénation à la litharge, comme pour le diphénylmésonaphtodianthrène.

Le carbure (III) ne paraît pas plus photooxydable que son dérivé diphénylé (III *bis*) ; une exposition de 9 heures en plein soleil d'une solution sulfocarbonée au 1/20 000 ne donne pas de décoloration sensible du produit. La structure du mésonaphtodianthrène, contrairement à celle du mésobenzodianthrène, ne semble pas se prêter à la formation d'un photooxyde stable.

Observations à propos de l'hypéricisme. — Notre étude sur la photosensibilité du squelette mésonaphtodianthrénique rejoint, de manière inattendue, un problème de chimie biologique récent, celui de l'hypéricisme. L'hypéricisme est une maladie du bétail dont on a trouvé la cause récemment, en 1937. Elle est due à l'ingestion par les animaux d'une herbe commune, l'*Hypericum perforatum*, connue également sous les noms d'herbe de la Saint-Jean ou de mille-pertuis : ce dernier nom lui a été donné à cause de l'aspect des feuilles qui, par transparence, apparaissent comme percées de petits trous. De cette herbe on a extrait récemment un produit, l'hypéricine, à laquelle Brockmann (10) en 1942 a donné une formule qui serait :



L'hypéricine, administrée à un animal par piqûres ou par voie buccale, détermine tout d'abord une chute de température du corps, due à une hémolyse, l'hémoglobine passant des globules rouges dans le plasma. Cette chute de température est suivie par une période de

langueur, puis la mort survient. Cependant ces phénomènes n'ont lieu qu'à la condition que l'animal soit exposé à la lumière solaire vive. Les races albinos ne possédant aucun pigment, donc sans défense contre les rayonnements, présentent le phénomène avec une grande acuité. Des souris blanches meurent en 80 minutes avec une dose de 0,5 mg. alors qu'avec une dose identique et même plus forte, les animaux laissés à l'obscurité ne présentent aucun malaise. Ce qui montre bien le processus essentiellement photochimique de l'hypéricisme.

L'herbe de la Saint-Jean n'est d'ailleurs pas la seule plante contenant des substances photosensibilisatrices. Divers autres végétaux comme le *Tribulus terrestris*, le *Lachnanthes tinctoria*, le sarrasin contiennent également des substances encore mal connues mais proches de l'hypéricine et ayant les mêmes effets photochimiques. Ceci tendrait à montrer que cette structure, bien que découverte récemment, serait plus répandue que l'on ne serait tenté de le supposer.

Il est à rappeler à ce propos que divers corps fluorescents, les porphyrines entre autres, déterminent aussi des accidents sur les animaux exposés à la lumière, surtout s'ils sont albinos.

Le mécanisme de ces effets nocifs n'est pas connu, mais on ne peut s'empêcher de se demander s'ils n'ont pas quelques relations avec le phénomène de la photooxydation. Certes, nous n'avons pas obtenu de photooxyde avec les mésonaphtodianthrènes dont le squelette est celui de l'hypéricine ; toutefois l'attaque du solvant et la résinification partielle du produit seraient la manifestation d'une activité photochimique, sans doute moins vive que celle du corps voisin, l'hélianthrène, mais qui n'est pas négligeable. Il serait intéressant de considérer de ce point de vue l'hypéricine elle-même et le problème de l'hypéricisme.

Partie expérimentale.

Mésonaphtodianthrone (V) ($C_{28}H_{12}O_2$). — On dissout 1 g. d'hélianthrone dans 100 cm³ de benzène. On expose à la lumière solaire jusqu'à disparition de la fluorescence verte. La mésonaphtodianthrone se dépose en courtes aiguilles rouge foncé que l'on filtre et lave au benzène bouillant pour éliminer les traces d'hélianthrone qui pourraient y rester. Rendement : 97 o/o.

Le point de fusion, qui n'avait pas encore été déterminé, est de 600°-602° (fusion instantanée).

Calc. o/o : C, 88,40; H, 3,18. Tr. : C, 89,08; H, 3,40.

La mésonaphtodianthrone n'a pu être recristallisée dans aucun solvant. Sa volatilité, même sous vide de la chute de mercure, n'est pas suffisante pour permettre une sublimation.

Mésonaphtodianthrène (III) ($C_{28}H_{14}$). — On mélange intimement 0,1 g. de mésonaphtodianthrone avec 0,1 g. de poudre de zinc, 0,1 g. de chlorure de sodium et 0,5 g. de chlorure de zinc et l'on chauffe dans un tube ouvert à 220° pendant 1/4 d'heure en agitant. On fait monter la température à 290° que l'on maintient pendant 1/2 heure. La fondue bleu noir obtenue est traitée par l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu séché, mélangé à deux fois son poids de litharge, est sublimé à 360° sous vide de 1/1 000 de millimètre de mercure. On purifie par une deuxième sublimation dans les mêmes conditions sans litharge. Le produit se présente sous forme de cris-

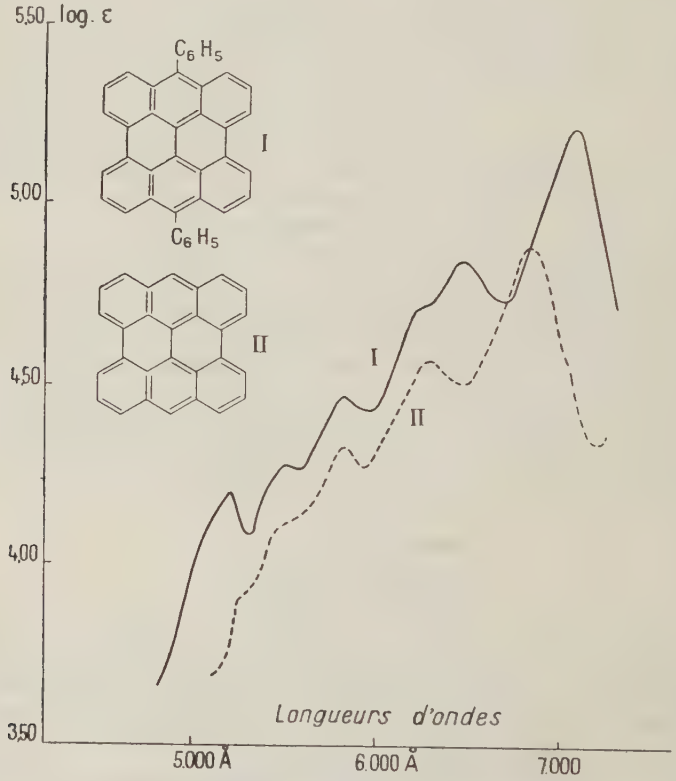


Fig. 3. — Spectres d'absorption, en CS_2, du mésonaphtodianthrène II, et de son dérivé diphénylé-10-10', I.

taux cubiques bleu foncé ; sa fusion n'avait pas été encore déterminée ; elle a lieu instantanément à 479°. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 95,97; H, 4,02. Tr. : C, 95,3; H, 3,95.

Le mésonaphtodianthrène est très peu soluble dans la plupart des solvants organiques. Seul le sulfure de carbone le dissout en petites quantités ; les solutions ne sont pas photooxydables, mais se résinifient à la longue.

Nous avons tracé la courbe d'absorption dans le visible des solutions sulfocarbonées du mésonaphtodianthrène (fig. 3) ; les maximums d'absorption sont :

$\lambda = 6\,850$ Å	$\varepsilon = 69\,230$	$\log \varepsilon = 4{,}84$
$\lambda = 6\,250$ Å	$\varepsilon = 35\,000$	$\log \varepsilon = 4{,}54$
$\lambda = 5\,800$ Å	$\varepsilon = 20\,485$	$\log \varepsilon = 4{,}31$

Cette courbe se trouve décalée de 200 Å environ vers les faibles longueurs d'ondes par rapport à celle du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthrène.

Diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol (VII) ($C_{40}H_{24}O_2$). — On broie 1 g. de mésonaphtodianthrone pendant 1 heure dans un flacon de 200 cm³ contenant le tiers de son volume de billes de verre de 2,5 mm. de diamètre. On ajoute ensuite 30 cm³ d'éther anhydre et 80 cm³ d'une solution éthérée de phényllithium préparée avec 6 cm³ de bromobenzène et un excès de lithium métallique. Le tout est agité 12 heures à la secoueuse. On décompose l'organolithien par la glace ne contenant pas d'acide. On récupère en suspension 40 o/o environ de la mésonaphtodianthrone utilisée.

Par évaporation de la solution éthérée, on obtient le diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol sous forme d'aiguilles prismatiques jaunes, fondant à 392° en se décomposant légèrement. Rendement : 30 o/o de la quinone ayant réagi.

Calc. o/o : C, 89,52 ; H, 4,50. Tr. : C, 89,97 ; H, 4,73.

Ether éthylique du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol (IX) ($C_{44}H_{32}O_2$). — On dissout à l'ébullition 0,1 g. de diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol dans 5 cm³ d'acétate d'éthyle contenant une trace d'acide acétique (Nous n'avons pas vérifié si l'acétate d'éthyle employé contenait, ou non, une partie d'alcool libre). Par refroidissement et amorçage, il se précipite un corps blanc. On purifie par lavage à chaud avec quelques centimètres cubes d'acétate d'éthyle et un lavage à l'éther.

L'éther éthylique, cristallisé en aiguilles incolores, fond à 444°-446°, en se décomposant en produits colorés vert foncé. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 89,15 ; H, 5,44. Tr. : C, 89,02 ; H, 5,37.

L'éther éthylique donne, par réduction au moyen de l'iodure de potassium en milieu acétique, le diphényl-10.10′ mésonaphtodian-

thrène qui a été caractérisé par son spectre et la forme de ses cristaux.

Ether méthylique du diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol (VIII) ($C_{42}H_{28}O_2$). — L'éther méthylique peut être obtenu de la même façon que l'éther éthylique en utilisant l'acétate de méthyle contenant une trace d'acide sulfurique; l'acide acétique ne donne qu'une réaction incomplète. Cependant l'acide sulfurique employé résinifie en partie le produit. On obtient un corps blanc cristallisé en aiguilles qui fond à 429°-431° en se décomposant. Rendement : 70 o/o.

On doit remarquer que l'on observe ici les mêmes relations de coloration entre le diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol, et ses éthers méthylique ou éthylique, qu'entre le diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol et ses éthers.

Diphényl-19.10' mésonaphtodianthrène (III bis) ($C_{40}H_{22}$). — On ajoute 0,1 g. de diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol à une solution chaude de 0,15 g. d'iodure de potassium, 0,15 g. d'hypophosphite de sodium dans 15 cm³ d'acide acétique ; on maintient l'ébullition pendant 5 minutes. Le produit bleu formé est lavé avec 10 cm³ d'acide acétique chaud, puis à l'eau bouillante. Le produit est ensuite sublimé avec deux fois son poids de litharge à 360° sous vide de la chute de mercure. On purifie par une seconde sublimation dans les mêmes conditions. On obtient le diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène sous forme d'aiguilles prismatiques bleu foncé, fondant instantanément à 430°. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 95,58 ; H, 4,42. Tr. : C, 95,3 ; H, 4,30.

Le diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène est un peu plus soluble que le mésonaphtodianthrène lui-même. Ses solutions ont une couleur bleue intense. Exposées à la lumière, elles se résinifient peu à peu, mais on n'a pas pu isoler de produits définis.

Nous avons tracé la courbe d'absorption dans le visible de ce carbure en solution dans le sulfure de carbone (fig. 3) et dans le benzène ; les deux courbes ont d'ailleurs deux formes semblables et sont décalées entre elles de 150 Å environ.

Les constantes des deux premiers maximums sont :

Benzène	$\lambda = 6\,900$ Å	$\varepsilon = 102\,910$	$\log \varepsilon = 5{,}01$
	$\lambda = 6\,300$ Å	$\varepsilon = 56\,224$	$\log \varepsilon = 4{,}75$
Sulfure de carbone.	$\lambda = 7\,050$ Å	$\varepsilon = 150\,900$	$\log \varepsilon = 5{,}18$
	$\lambda = 6\,400$ Å	$\varepsilon = 64\,500$	$\log \varepsilon = 4{,}81$

La troisième liaison entre les deux noyaux anthracéniques de la molécule provoque un glissement de la zone principale d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 1 000 Å.

Hexahydrodiphényl-10.10' mésonaphtodianthrène (X) ($C_{40}H_{28}$). — On chauffe pendant 6 heures, à 200°, en tube scellé, 0,1 g. de diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol avec 0,2 g. d'iodure de potassium, 0,2 g. d'hypophosphite de sodium et 10 cm^3 d'acide acétique. Le produit jaune-vert obtenu est lavé avec un peu d'acide acétique. L'hexahydrodiphényl-10.10' mésonaphtodianthrène cristallise en prismes jaunes contenant souvent une portion importante de diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène que l'on ne peut retirer ni par la cristallisation ni par sublimation sous le vide de la chute à mercure. Il fond à 377°-379° en se décomposant. Rendement : 50 o/o.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 600.
2. Ch. Dufraisse. — *Bull. Soc. Chim.*, **6** (1939), 447
3. R. Norman Jones. — *Am. Soc.*, **63** (1941), 1658.
4. R. Scholl et J. Mansfeld. — *B.*, **43** (1910), 1734.
5. R. Scholl. — *B.*, **52** (1919), 1829.
6. Ch. Dufraisse et Jean Mathieu. — *Bull. Soc. Chim.*, **14** (1947), 304.
7. F. Ullmann et W. Minajew. — *B.*, **45** (1912), 687.
8. Ch. Dufraisse et J. Houpillart. — *Revue d'Optique*, **16** (1937), 321.
9. E. Clar. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe polycyclische Systeme* (1941), 224.
10. H. Brockmann, Fritz Pohl, Karl Maier et Mohamed Nagib Haschad — *A.*, **553** (1942), 1.
11. R. Scholl. — *M.*, **34** (1913), 975.
12. H. Meyer, R. Bondy et A. Eckert. — *M.*, **33** (1912), 1447.
13. Ch. Dufraisse et R. Horclois. — *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 1880.
14. Ch. Dufraisse et G. Amiard. — *C. R.*, **220** (1945), 695.
15. R. Scholl et K. Meyer. — *B.*, **67** (1934), 1236.
16. E. Clar. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe Polycyclische Systeme* (1941), 24.

DATE DUE

GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.

3 8198 301 732 39
UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO